Synthesen und Eigenschaften 2.6-di-tert.-butylierter Aroxyle mit 4-ständigen, ungesättigten Substituenten (Ligninmodelle)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-DIETER SPANAGEL
aus Welzheim (Kreis Waiblingen)

1963

7500

Synthesen und Eigenschaften 2.6-di-tert.-butylierter Aroxyle mit 4-ständigen, ungesättigten Substituenten (Ligninmodelle)

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS-DIETER SPANAGEL
aus Weizheim (Kreis Waiblingen)

1963

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Mai 1963

Dekan: Professor Dr. Gottfried Möllenstedt

1. Berichterstatter: Professor Dr. Eugen Müller

2. Berichterstatter: Professor Dr.Dr.h.c. Walter Hückel

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Eugen M ü l l e r,

Direktor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen, durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer möchte ich für die vielseitige Förderung und Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, herzlich danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547602_0011

Inhaltsübersicht

	Seite
I.) Einleitung	11
II.) Problemstellung	14
III.) Darstellung der Phenole	15
A.) Darstellung von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen	15
a.) Eigenschaften des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds (IV)	17
B.) Darstellung von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen	18
C.) Darstellung von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldiminen	19
IV.) Dehydrierung der Phenole	20
A.) Dehydrierung von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen	20
1.) Dehydrierung der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureester I und II	20
a.) Darstellung und Eigenschaften der Radikale	20
b.) EPR-Spektren der Radikale	21
c.) Konstitution der Dehydrierungsprodukte	23
2.) Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitrils (III)	26
a.) Darstellung und Eigenschaften des Aroxyls IIIa	26
b.) Aufklärung der Dehydrierungsprodukte	27
3.) Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds (IV)	31
a.) Darstellung des Aroxyls IVa	32
b.) EPR-Spektren des Aroxyls IVa	32
c.) Konstitution der Dehydrierungsprodukte	33
4.) Zur Theorie der Umlagerungsreaktion	35
5.) Stabilität der Aroxyle	38
6.) Schlußfolgerung	40

Seite

B.) Dehydrierung von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen 41

1.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-carbäthoxy-äthylen (X) 41

a.) Darstellung und Eigenschaften von Xa 41

b.) EPR-Spektrum des Aroxyls Xa 42

c.) Umsetzung des Aroxyls Xa mit Thiophenol 43

2.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-cyan-äthylen (XI) 43

3.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XII) 44

a.) Darstellung und Eigenschaften des Aroxyls aus XII 44

b.) EPR-Spektren des Aroxyls XIIa 45

c.) Reaktionen des Aroxyls XIIa 46

4.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-acetyl-äthylen (XIII) und 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-acetyl-2-carbäthoxy-äthylen (XIV) 48

5.) Schlußfolgerung 49

C.) Dehydrierung von N-substituierten 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldiminen 50

1.) Dehydrierung von N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XV) 50

2.) Dehydrierung von N-Phenyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XVI) 52

a.) Darstellung und Eigenschaften des Aroxyls XVIa 52

b.) Umsetzungen des Aroxyls XVIa 53

3.) Dehydrierung von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd-(diphenylmethylen-hydrazon) (XVII) 53

4.) Stabilität der Radikale 55

5.) Dehydrierung von N.N'-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl-methylen)-phenylendiamin-(1.4) (XVIII) 57

6.) Reaktion der N-substituierten 4-Iminomethyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyle mit Jodwasserstoff 58

D.) Dehydrierung von substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-butadien-analogen 60

E.) Bildung und Dehydrierung von substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-methoxy-phenyl)-äthylenen 61

Seite

1.) Bildung und Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-methoxy-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XXIV) 62

2.) Dehydrierung des Sinapinsäureäthylesters 63

V.) Schlußfolgerungen 65

VI.) Zusammenfassung 66

Beschreibung der Versuche 69

I.) Darstellung der Phenole 69

A.) Darstellung und Eigenschaften von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen 69

1.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd 69

2.) Malonsäuremonoäthylester 69

3.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäure-äthylester (I) 69

4.) Malonsäuremonoisopropylester 70

5.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäure-isopropylester (II) 70

6.) Cyanessigsäure 71

7.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäure-nitril (III) 71

8.) Pyridiniumsalz des Oxymaleinsäureanhydrids 71

9.) 2-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl-1-methylen)-3-oxo-butandisäureanhydrid (V) 72

10.) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-oxo-buten-(3)-säure (VI) 72

11.) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-oxo-buten-(3)-säuremethylester (VII) 73

12.) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-phenylimino-buten-(3)-säure-(1) (VIII) 73

13.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd (IV) 74

14.) 3-[4-Oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-1-benzoyloxy-propylen-(1) 74

B.) Darstellung und Eigenschaften von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen 75

1.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-carbäthoxy-äthylen (X) 75

2.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-dicyan-äthylen (XI) 75

Seite

3.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XII) 76

4.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-acetyl-äthylen (XIII) 76

5.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-carbäthoxy-2-acetyl-äthylen (XIV) 77

C.) Darstellung und Eigenschaften von N-substituierten 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldiminen 78

1.) N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XV) 78

2.) N-Phenyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XVI) 78

3.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd-(diphenylmethylen-hydrazon) (XVII) 79

4.) N.N'-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenylmethylen)-phenylendiamin-(1.4) (XVIII) 79

II.) Dehydrierung der Phenole 80

A.) Dehydrierung von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen 80

1.) Darstellung der 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-butandicarbonsäureester-(2.3) (Ib,IIb) 80

a.) durch Dehydrierung der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureester I und II mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung 80

b.) durch Dehydrierung von I mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 81

2.) Darstellung des 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-butan-dicarbonsäure-äthylesters-(2.3) (Ic) 81

3.) Dehydrierung von Ic zu Ib 82

4.) Darstellung von 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-cyan-buten(2) (IIIc) 82

5.) Darstellung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-butadien-(1.3) (IIIb) 83

a.) durch Dehydrierung von III mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl 83

b.) durch Dehydrierung von III mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung 84

Seite

6.) Dehydrierung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-butadien-(1.3) (IIIb) 84

7.) Darstellung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-buten-(2) (IIId) 84

a.) durch Hydrierung von IIIc mit Wasserstoff 84

b.) durch Umsetzung von IIIc mit Jodwasserstoff 85

8.) Dehydrierung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-buten-(2) (IIId) 85

a.) mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) 85

b.) durch Umsetzung mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 4:1 86

9.) Darstellung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-formyl-butadien-(1.3) (IVb) 86

10.) Darstellung von 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-formyl-buten-(2) (IVc) 87

a.) durch Dehydrierung von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd (IV) 87

b.) durch Dehydrierung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-formyl-butadien (IVb) 87

11.) Umsetzung von 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-formyl-buten-(2) (IVc) mit Methanol 88

B.) Dehydrierung von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen 88

1.) Umsetzung von 3.5-Di-tert.-butyl-4-(2-cyan-2-carbäthoxy-äthylenyl)-phenoxyl (Xa) mit Thiophenol 88

2.) Isolierung des festen Radikals XIIa 89

3.) Darstellung von Fluorenonoxim-O-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-(2-cyan-2-phenyl-äthylenyl)-cyclohexadien-(2.5)-yl]-äther (XIV) 89

4.) Darstellung von 1-[1-Brom-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yl]-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XX) 90

5.) Darstellung von 1-[1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yl]-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XXI) 91

6.) Umsetzung von XIIa mit Thiophenol 91

Seite

7.) Darstellung von Fluorenonoxim -O-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-(N-phenyl-iminomethyl)-cyclohexadien-(2.5)-yl]-äther (XXII) 91

8.) Darstellung von N.N'-Bis-[4-Oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-2.5-yliden-(1)-methyl]-chinondiimin-(1.4) (XVIIIa) 92

III.) Darstellung weiterer substituierter Phenole 93

1.) Darstellung von N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldimin (XXIII) 93

2.) Darstellung von 1-(4-Hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XXIV) 93

3.) Darstellung des Sinapinsäureäthylesters 94

IV.) EPR-Messung 94

1.) Herstellung der Meßproben 94

a.) durch Dehydrierung mit alkalischer Hexacyanoferrat-(III)-Lösung 94

b.) durch Dehydrierung mit Bleidioxid 94

2.) EPR-Spektren 94

V.) Titration der Radikale 96

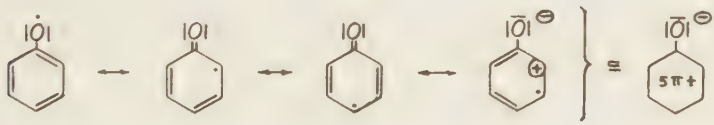
VI.) IR-Spektren 99

Literaturverzeichnis 101

I.) Einleitung

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen von R.Pummerer[1] und Ct.Goldschmidt[2] gelangten gleichzeitig und unabhängig voneinander E.Müller[3] und C.D.Cook[4] durch Dehydrierung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol erstmalig zu einem stabilen, völlig monomeren Sauerstoffradikal.

Wie aus der Darstellung dieses Radikals sowohl aus dem aromatischen Phenol als auch aus dem chinoliden Bromid[5], sowie aus zahlreichen verschiedenen Reaktionen[6] und schließlich aus der Nichtexistenz eines entsprechenden 2.4.6-Tritert.-butyl-thiophenoxyls[7] ersichtlich wird, dürfte eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Sauerstoffradikalen in der Möglichkeit zur Ausbildung einer Mesomerie zwischen dem Oxylsauerstoffatom und dem aromatischen Phenylkern liegen:



Diese Annahme wurde später durch Elektronenresonanzuntersuchungen an zahlreichen Aroxylen qualitativ und quantitativ bestätigt[8].

Wie bei dem unsubstituierten Phenoxyl[9] deutlich wird, ist die Oxylat-5π+-Mesomerie jedoch zur Darstellung stabiler, monomerer Sauerstoffradikale nicht hinreichend. Diese wird nur erreicht, wenn mindestens die reaktionsfähigen o- und p- Stellungen zum Oxylsauerstoffatom (klassische Ketomethylgrenzstrukturen) durch Substitution besetzt sind. Für die Wirksamkeit der Substituenten auf das 5π+-Aroxylsystem und damit auf

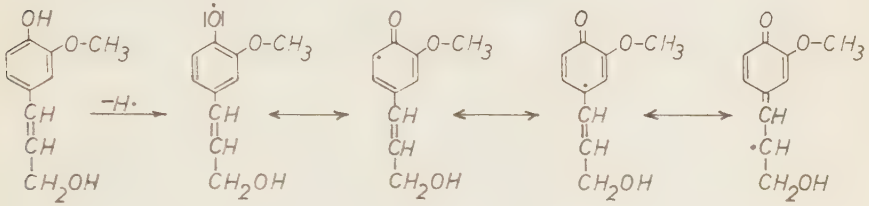
die Stabilität der Radikale ist in erster Linie deren sterischer Effekt verantwortlich zu machen. Dies wird aus einem Vergleich des im festen Zustand völlig monomeren 2.4.6-Tritert.-butyl-phenoxyls mit dem dimeren 2.4.6-Tri-phenyl-phenoxyl[10] deutlich.

Der Ersatz der p-ständigen tert. Butylgruppe im 2.4.6-Tritert.-butyl-phenoxyl durch mesomeriefähige Reste führte zu einer Reihe weiterer Phenoxyle. Während im 4-Phenyl-2.6-ditert.-butyl-phenoxyl[11] die große Lebensdauer des Aroxyls offenbar auf einer durch den Phenylkern erhöhten Mesomeriefähigdes Aroxylsystems beruht, hat die Einführung einer Cyangruppe[12] anstelle eines Phenylrestes eine beträchtliche Stabilitätsminderung zur Folge. Wie aus der im EPR-Spektrum nachweisbaren Beteiligung der Cyangruppe am Grundzustand des Aroxyls hervorgeht, dürfte auch bei diesem Radikal eine gewisse Mesomeriestabilisierung vorliegen. Diese wird aber offensichtlich durch die geringe sterische Wirksamkeit und die negativen induktiven und mesomeren Effekte[13a] der Cyangruppe auf die gesamten, insbesondere die gepaarten Elektronen des Aroxylkerns, sowie durch eine gewisse Verzerrung und Asymmetrierung des elektronischen Potentialwalles der Substituenten um das 5π+-Aroxylzentrum überkompensiert. Außerdem können leicht Reaktionen (zumal eine Dimerisierung) über den Stickstoff der Cyangruppe eintreten[14].

Als durch weitere Untersuchungen gezeigt werden konnte, daß auch C=N-Doppelbindungen[15] an der Mesomerie im Radikal teilnehmen, war es naheliegend, Phenole mit 4-ständigen C=C-Doppelbindungen zu dehydrieren.

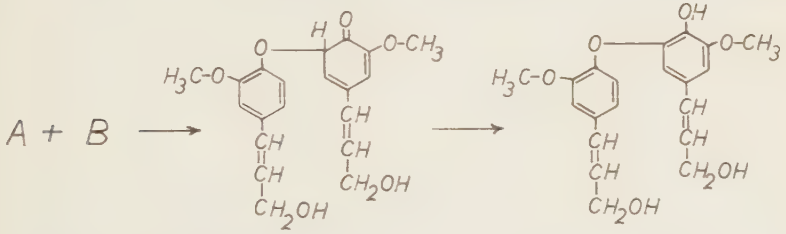
Vom biologischen Geschehen aus findet die Bearbeitung solcher Phenoxyle ebenfalls beträchtliches Interesse, da bei einigen Biosynthesen neuerdings mit dem Auftreten von Sauerstoffradikalen gerechnet werden muß. So sollen Teilschritte der Synthese des Lignins[16], des Griseofulvins[17], der Usninsäure[18] und auch anderer komplizierterer Naturstoffe[19a] über instabile Aroxyle verlaufen.

K.Freudenberg und Mitarbeiter dehydrierten bei ihren Untersuchungen über den Aufbau des Lignins enzymatisch Verbindungen wie Coniferyl- und Sinapinalkohol, also Phenole mit p-ständigen Doppelbindungen, z.B.:



A B C D

Sie konnten Folgeprodukte isolieren und erklärten deren Entstehung durch Reaktion der primär gebildeten Radikale untereinander, z.B.:



K.Freudenberg vermochte jedoch in keinem Falle die von ihm postulierten Aroxyle nachzuweisen. Dies ist verständlich, da ihre Lebensdauer infolge zu geringer sterischer Hinderung der reaktionsfähigen Positionen stark herabgesetzt sein dürfte.

II.) Problemstellung

Die geschilderten Ergebnisse legten es nahe, folgende Probleme zu untersuchen:

1.) Es sollte festgestellt werden

a.) inwieweit die Einführung von tert. Butylgruppen in die ortho-Stellungen von Phenolen mit 4-ständigen, eine Doppelbindung enthaltenden Substituenten eine Stabilisierung der entsprechenden Radikale bewirken könnte,

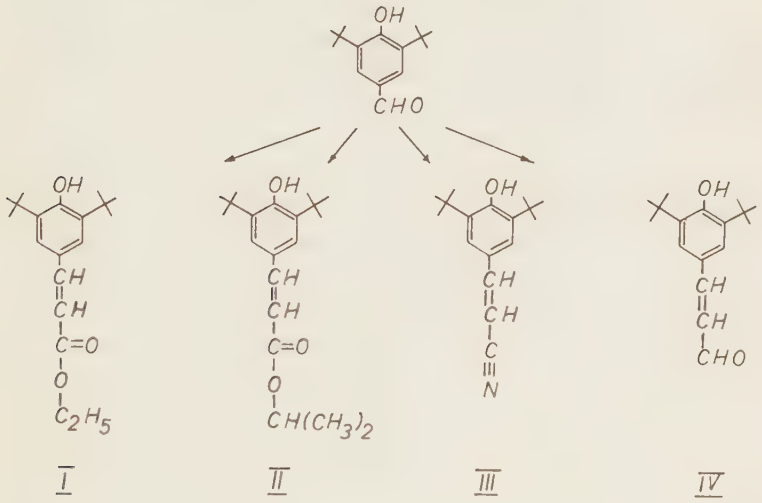
b.) ob durch ß.ß-Disubstitution in den Äthylenphenolen die Stabilität solcher Aroxyle vom Styroltyp weiter beeinflußt werden kann,

c.) ob auch geeignete ortho-methoxysubstituierte Äthylenphenoxyle noch direkt durch EPR-Messung oder chemische Reaktionen nachgewiesen werden können, was insbesondere bezüglich der Freudenbergschen Postulate von Bedeutung ist.

2.) Durch EPR-Untersuchungen dieser Systeme sollte gegebenenfalls gezeigt werden, inwieweit sich eine C=C- oder C=N-Doppelbindung oder bei Darstellung von Butadienphenoxylen auch zwei konjugierte Doppelbindungen im para-Substituenten an der Mesomerie des Grundzustandes der Aroxyle beteiligen können. Schließlich war die Einwirkung der Substituenten auf die Stabilität und das reaktive Verhalten, wie z.B. Dimerisierung und Chinolätherbildung, zu untersuchen.

III.) Darstellung der Phenole

A.) Darstellung von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen



I II III IV

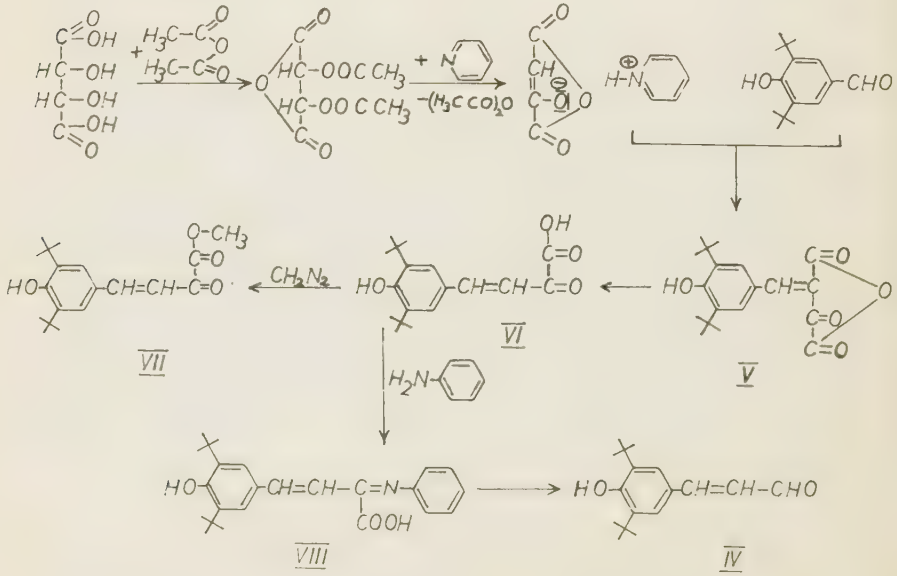
Ausgangssubstanz für die Darstellung der neuen sterisch gehinderten Phenole ist der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd, welcher nach T.H.Coffield[20] durch Umsetzung von 4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenol mit Brom in tert. Butanol leicht zugänglich ist.

Die 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureester (I und II) lassen sich durch Knoevenagel-Kondensation des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyds mit Malonsäurehalbestern in Pyridin/Piperidin bei 100° gewinnen. In Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution stehen die IR-Spektren (sterisch behinderte OH-Bande bei 3650 cm^{-1}, Esterbande bei 1710 cm^{-1} und Doppelbindungsbande bei 1630 cm^{-1}) und die analytischen Befunde.

Das 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitril (III) wird durch Kondensation des angegebenen Aldehyds mit Cyanessigsäure gewonnen. Das IR-Spektrum zeigt eine sterisch gehinderte OH-Bande bei 3640 cm^{-1}. Daneben tritt eine Doppelbindungsbande bei 1630 cm^{-1} und eine Nitrilbande bei 2220 cm^{-1} auf. (vgl. S.99).

Zur Darstellung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds (IV) kondensiert man den 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd unter sauren Bedingungen mit dem Pyridiniumsalz des Oxymaleinsäureanhydrids[21], das nach H.Wohl[22] aus dem Diacetylweinsäureanhydrid und Pyridin erhalten werden kann. Das gelb gefärbte Kondensationsprodukt V wird in Natronlauge gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder ausgefällt, wobei eine Ringspaltung und eine Decarboxylierung eintritt. Die erhaltene 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-oxo-buten-(3)-säure (VI) wird dann mit Anilin zur Schiffschen Base VIII umgesetzt, welche zum Aldehyd decarboxyliert und gespalten wird. Aus der Säure VI kann mit Diazomethan der entsprechende Methylester erhalten werden.

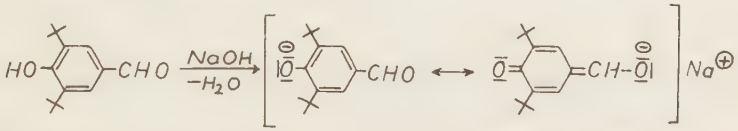
Das folgende Schema zeigt den Syntheseweg in übersichtlicher Form:



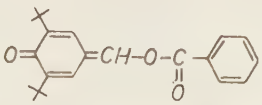
IR-Spektren, Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen sichern die angegebenen Konstitutionen der neuen Verbindungen.

a.) Eigenschaften des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds IV

Während sterisch gehinderte Phenole wie das 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol sich nicht in wäßrigen Alkalien lösen, wird bei dem 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd eine gute Löslichkeit beobachtet. Diese Tatsache beruht bevorzugt auf der Bildung eines mesomeren Anions:

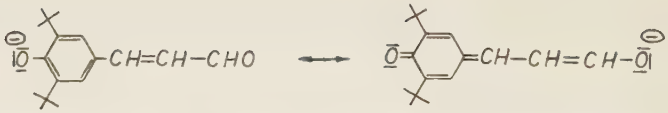


In Einklang damit entsteht bei der Umsetzung des Phenolats mit Benzoylchlorid nur der sterisch ungehinderte Ester[23]:

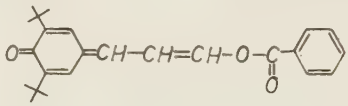


Auf die oben erwähnte Mesomeriemöglichkeit des Aldehydanions in alkalischem Medium, durch welche die Carbonylgrupp zum Teil maskiert wird, sind wahrscheinlich auch die Schwierigkeiten zurückzuführen, welche bei Kondensationsversuchen des Aldehyds mit Methylenverbindungen unter alkalischen Bedingungen gelegentlich auftreten. Zwar reagiert der Aldehyd beispielsweise noch mit dem durch eine Cyangruppe aktiviertem Benzylcyanid, dagegen nicht mehr mit Phenylessigsäure, da offensichtlich die Aktivierung durch eine Carboxylgruppe zu gering ist.

Auch bei dem vinylogen Aldehyd, dem 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd (IV), muß im Anion mit einer ähnlichen Mesomerie gerechnet werden:

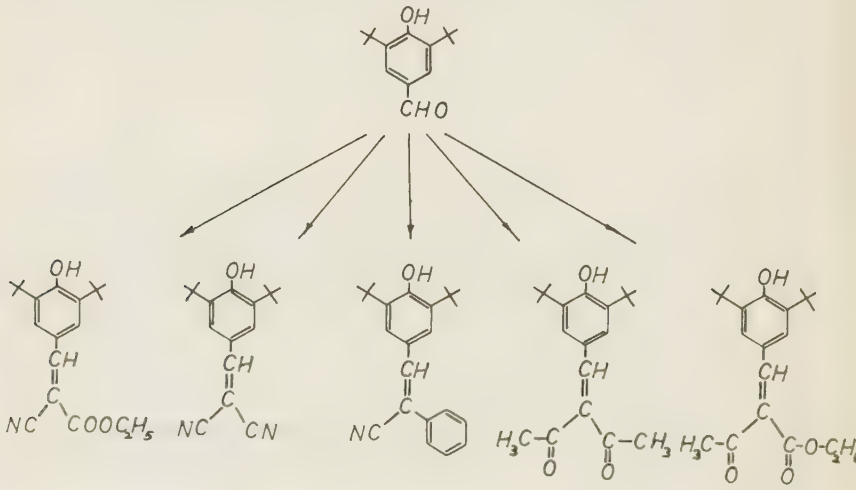


Dementsprechend entsteht bei der Reaktion des Natriumsalzes mit Benzoylchlorid ein Ester, dem folgende Struktur zuerteilt wird[+]:



IX

B.) Darstellung von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen



X XI XII XIII XIV

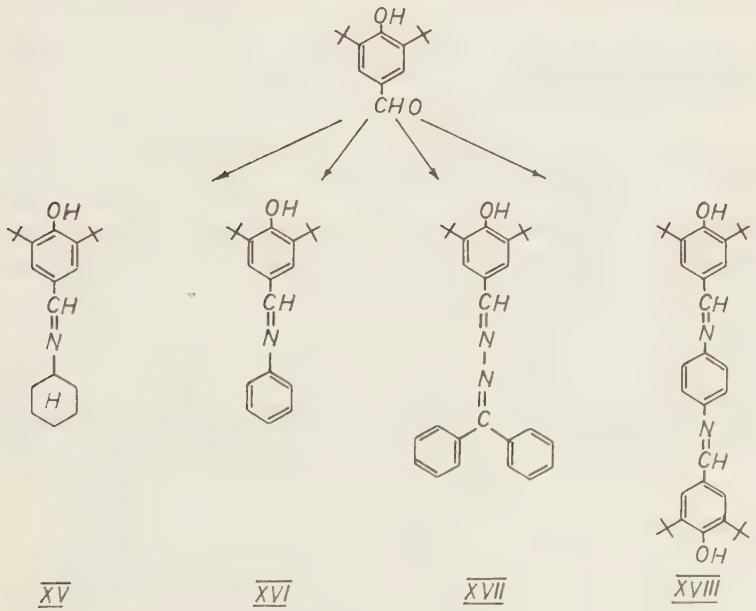
+) Zur Frage einer eventuellen Tautomerie im 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd selber vergleiche man die analogen Verhältnisse beim 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd: K.Ley[23], L.A.Cohen[24] und K.U.Ingold[25].

Die disubstituierten Äthylene X-XIV gewinnt man durch Kondensation des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyds mit stark methylenaktiven Substanzen, deren Auswahl durch die geringe Kondensationsbereitschaft des Aldehyds bestimmt wird.

Bei der Darstellung der Phenole XIII und XIV muß beachtet werden, daß auch Reaktionen der Methylenkomponente mit sich selber auftreten können[26]. Eine Temperatur von 50° hat sich für die erwünschte Kondensation als günstig erwiesen.

Die Konstitution der Äthylene geht aus der Darstellungsweise und den analytischen Befunden eindeutig hervor. In den IR-Spektren treten sterisch gehinderte OH-Schwingungen bei 3640 cm^{-1} und Doppelbindungsbanden bei 1590 cm^{-1} auf. Bei den Phenolen X,XI und XII beobachtet man ferner die CN-Schwingung bei 2220 cm^{-1} (bei X und XIV außerdem eine Esterbande bei 1730 cm^{-1}) und bei den Verbindungen XIII und XIV schließlich die charakteristische Carbonyl-Frequenz.

C.) Darstellung von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldiminen



XV XVI XVII XVIII

4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd reagiert mit Aminen[14] wesentlich besser als mit methylenaktiven Komponenten. So werden die angegebenen Imine in guten Ausbeuten durch Reaktion des Aldehyds mit dem entsprechenden Amin in Äthanol bei 80° erhalten.

Analysen, Molekulargewichte und IR-Spektren (sterisch gehinderte OH-Bande bei 3600 cm^{-1} und Iminbande bei 1630 cm^{-1}) bestätigen die angeführten Konstitutionen.

IV.) Dehydrierung der Phenole

A.) Dehydrierung von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen

1.) Dehydrierung der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureester I und II

a.) Darstellung und Eigenschaften der Radikale

Bei der Dehydrierung der Ester I und II in benzolischer Lösung mit wäßrig-alkalischem Kaliumhexacyanoferrat-(III) beobachtet man das kurzzeitige Auftreten einer Grünfärbung, die bald in eine Gelbfärbung übergeht.

Paramagnetische Elektronenresonanzuntersuchungen (EPR) dieser Lösungen zeigen das Vorliegen von Radikalen an, die in sehr geringer Konzentration vorhanden sind und eine relativ kleine Lebensdauer (s.S.39) besitzen müssen.

b.) EPR-Spektren der Radikale

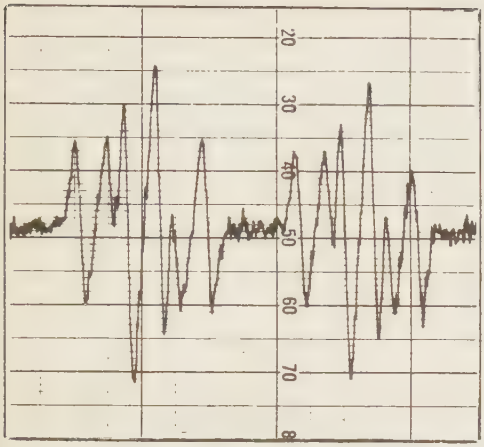


Abb.1 EPR-Spektrum des Aroxyls IIa

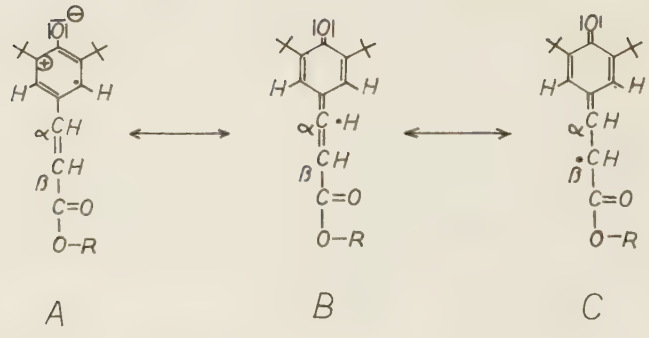
Bei beiden Estern treten in den EPR-Spektren 12 Linien auf (vgl. Abb.1), welche folgendermaßen interpretiert werden:

α.) Durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit dem Kernspin des Protons am α-C-Atom wird das Signal in zwei Linien zerlegt.

β.) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons an den beiden gleichwertigen meta-Positionen des Kerns (Gesamtkernspin der meta-Protonen $I = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, Terme +1, 0, -1) bewirkt eine dreifache Aufspaltung des Dubletts nach α.

γ.) Die Wechselwirkung des odd-Elektrons mit dem Kernspin des Protons am ß-C-Atom führt noch einmal zur Verdopplung sämtlicher Linien, so daß 2 x 3 x 2 = 12 Linien erscheinen.

Die Esterradikale lassen sich daher u.a. durch folgende mesomere Formeln beschreiben:



A B C

$R = -C_2H_5, -CH(CH_3)_2$

In Analogie zu den bisher untersuchten Aroxylen müssen ausser diesen Formeln natürlich auch Oxyl- und o- bzw. p-Ketomethylformeln berücksichtigt werden.

Aus den auflösbaren EPR-Spektren können weiterhin mit Hilfe der Kopplungsparameter a (Abstände der von einem bestimmten Kern verursachten Hyperfeinstrukturkomponente) Aussagen über die Beträge der Spindichten (ϱ) des freien Elektrons im Molekül nach allgemeiner Gleichung

$$a = Q \cdot \varrho$$

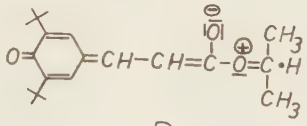
gemacht werden.

Würde es nur positive Spindichten geben, so wären diese Zahlenwerte für eine bestimmte Stelle des Moleküls mit dem statistischen Gewicht aller zugehörigen Grenzstrukturen identisch, die an dieser Position ein freies Elektron besitzen. Da aber wegen des Auftretens von Spindichten negativen Vorzeichens die gesamte freie Elektronendichte im Molekül dem Betrage nach größer als 100% sein kann, die Summe über alle Gewichte aber 100% nicht übersteigen darf, können für die einzelnen statistischen Gewichte nur maximale Grenzwerte angegeben werden, die aber dem Betrage nach gleich den freien Spindichten sind.

So ergibt sich für alle Grenzformeln mit der Radikalstelle am meta-Ringkohlenstoff des Aroxylsystems zusammengenommen eine maximale Beteiligung von 7,8%, wobei der Hauptanteil auf die polare Formel A entfallen dürfte. Entsprechend errechnet

man für die Formel B eine Beteiligung von maximal 1,6% und für C von maximal 5,2% an der Gesamtmesomerie des Grundzustandes[27].

Im Gegensatz zu den Beobachtungen an den 4-Carbalkoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxylen[28] bewirken die Protonen des Esterrestes bei den hier behandelten vinylogen Verbindungen keine zusätzliche EPR-Aufspaltung durch "Hyperkonjugation" der Esteralkylgruppen nach D:



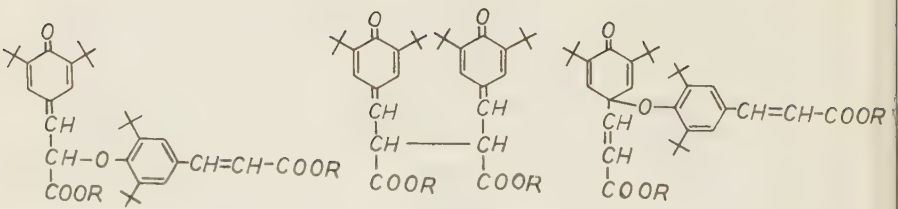
D

Wenn man die Spindichten des freien Elektrons in den Benzoesäureester- und in den Zimtsäureesterderivaten miteinander vergleicht, in jenem Falle die Spindichte der Parastellung mit ungefähr 20%, in diesem die am ß-C-Atom mit 5,2%, so ist diese Tatsache verständlich. Es würde sich nämlich bei den Zimtsäureesteraroxylen eine Aufspaltung ergeben, die schon auf Grund ihrer geringen Linienbreite nicht mehr aufzulösen wäre. Die freie Elektronendichte für D kann nur noch geschätzt werden. Sie liegt bei etwa 0,3%[29].

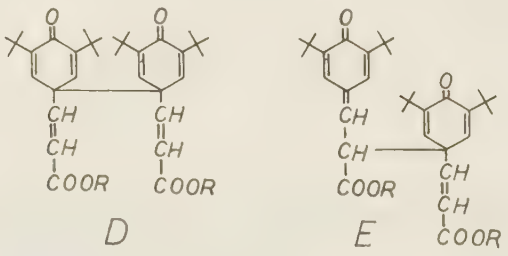
c.) Konstitution der Dehydrierungsprodukte

Als Endprodukte der Dehydrierung von I bzw. II mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) oder 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl erhält man gelbe Verbindungen, die nach den analytischen Befunden und den Molekulargewichtsuntersuchungen Dimere sein müssen[30].

Für die Verknüpfung zweier Aroxylreste bestehen im wesentlichen folgende Möglichkeiten:



A B C



Ib+) R=-C_2H_5

IIb R=-$CH(CH_3)_2$

D E

In Einklang mit allen formulierten Strukturen steht das IR-Spektrum, in welchem die OH-Schwingung bei 3650 cm^{-1} verschwunden ist, während bei 1610-1630 cm^{-1} eine Doppelbande neu auftritt. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Dehydrierungsprodukte wurde eine katalytische Hydrierung durchgeführt. Unter Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff bilden sich farblose, wiederum dimere Stoffe, deren IR-Spektren die Merkmale sterisch gehinderter Phenole aufweisen. Damit scheiden C und D von vornherein aus. Während sich nämlich aus D durch Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff kein dimeres Phenol ergeben dürfte, nähme der Chinoläther C entweder 1 Mol Wasserstoff unter Rückbildung des eingesetzten Phenols oder 3 Mole unter Bildung des entsprechenden Hydrozimtsäureesters auf.

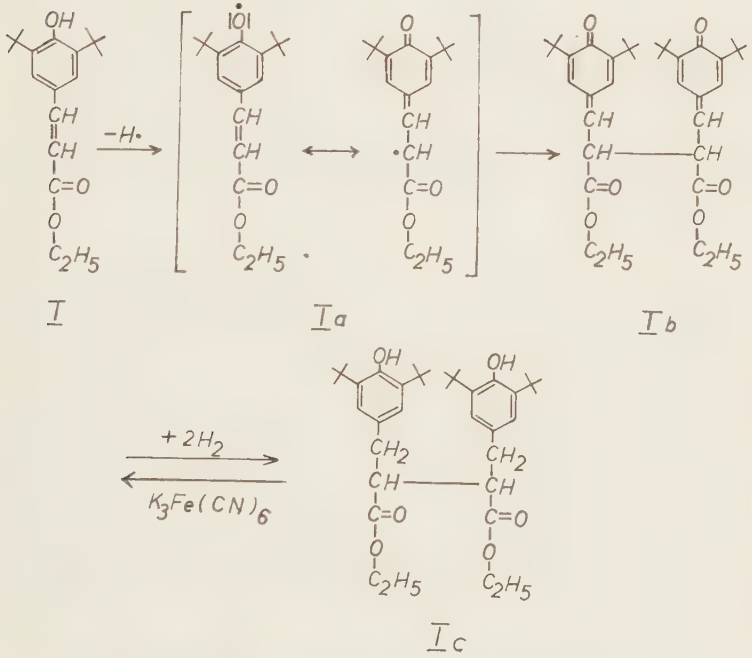
Da nach dem Ergebnis von Zerewitinoff-Bestimmungen zwei Hydroxylgruppen pro Molekül vorhanden sein müssen, scheiden auch

---

+) Zur Klassifizierung der beschriebenen Verbindungen beachte man folgendes: Das Ausgangsphenol wird mit einer römischen Ziffer gekennzeichnet, z.B. I. Das durch Dehydrierung gewonnene Aroxyl bekommt den Index a, also Ia, isolierbare (meist dimere) Endprodukte dagegen b, also Ib, usw. Mesomere Grenzstrukturen oder mögliche Strukturisomere werden mit großen lat. Buchstaben bezeichnet, z.B. A, B etc.

die Formulierungen A und E aus. Bei Aufnahme von 2 Molen Wasserstoff sollten sich Verbindungen mit nur einer Hydroxygruppe bilden, so daß nur noch B zur Diskussion steht. Zur Sicherung dieser Struktur wurde das Hydrierungsprodukt Ic wieder dehydriert, wobei erwartungsgemäß Ib, eben in der Chinonmethidform B, zurückgebildet wird.

Diese Befunde lassen sich folgendermaßen wiedergeben:

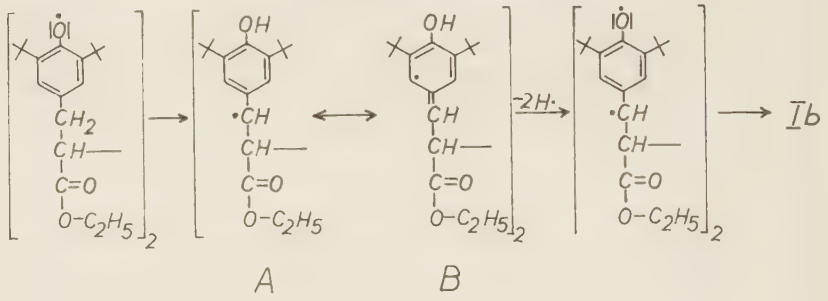


I Ia Ib

Ic

Die EPR-spektroskopische Untersuchung erlaubt einen näheren Einblick in den Mechanismus der Dehydrierung von Ic. Man erhält kurzzeitig ein Signal, welches aus 6 Linien besteht. Die durch Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Kernspins der Protonen an den m-C-Atomen entstehenden 3 Linien werden durch den Kernspin des Protons am α-C-Atom in je zwei zu insgesamt 6 Linien aufgespalten. Nach der gegebenen Deutung muß also sofort eine Umlagerung des primär entstehenden O-Radikals

zum Benzylradikal stattgefunden haben[+]. Das zunächst entstehende Sauerstoffradikal würde eine völlig andere Hyperfeinstruktur (9 Linien) zur Folge haben.



Das durch weitere Dehydrierung entstehende "Biradikal" ist nicht nachweisbar. Es stabilisiert sich sofort zum gelben Chinonmethid Ic.

2.) Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitrils (III)

Die bei den Zimtsäureesterradikalen erzielten Befunde liessen es interessant erscheinen, den Einfluß weiterer Substituenten auf die Radikalbildung und die Struktur der zu erwartenden Dimerisierungsprodukte zu untersuchen. Der Ersatz einer Carbalkoxygruppe durch den Cyanrest führte zum 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitril (III) als weiterem Äthylenphenol.

a.) Darstellung und Eigenschaften des Aroxyls IIIa

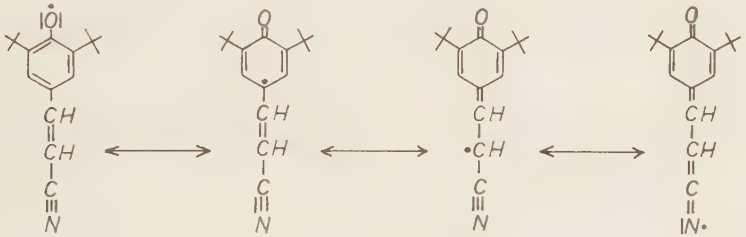
Bei der Dehydrierung von III mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung färbt sich die organische Phase sofort tiefrot. Das intermediär auftretende Aroxyl kann durch EPR-Messungen nachgewiesen werden. Infolge der sehr raschen

+) Die beschriebene Umlagerung findet eine Analogie in der von C.D.Cook[31] untersuchten Dehydrierung des 4-Methyl-2.6-di-tert.-butyl-phenols.

Änderung des Signals (die Intensität geht innerhalb von 6 Minuten auf ungefähr die Hälfte zurück) lassen sich aus dem Spektrum jedoch keine näheren Angaben gewinnen.

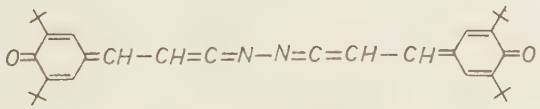
b.) Aufklärung der Dehydrierungsprodukte

Als Endprodukt der Dehydrierung treten violett schimmernde Kristalle auf, welche in Benzol mit tiefroter Farbe löslich sind. Auf Grund der analytischen Ergebnisse, der Molekulargewichtsbestimmung und des IR-Spektrums muß sich eine dimere, hydroxylfreie Verbindung gebildet haben. Ihr Zustandekommen könnte wie bei den oben beschriebenen substituierten Zimtsäureestern durch Reaktion "aus bestimmten mesomeren Formeln heraus" erfolgen:

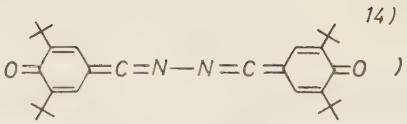


A B C D

Die tiefe Farbe der Verbindung, welche nur durch das Vorhandensein eines konjugierten Systems[32a)] sinnvoll gedeutet werden kann, läßt sich durch einfache Dimerisierung über die angeführten Grenzstrukturen (auch aus der Allylradikalformel C) jedoch kaum vereinbaren. Ebenso scheidet eine über ein Stickstoffradikal D formulierbare konjugierte Verbindung

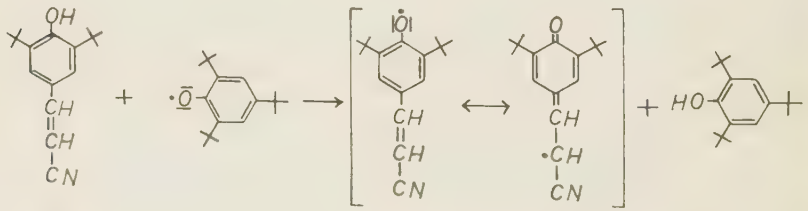


aus IR-spektroskopischen Gründen (Auftreten einer CN-Bande) sicher aus. (Vgl. dazu die Abwesenheit einer CN-Bande im IR-Spektrum von



Durch Bestimmung der Zahl der abstrahierbaren Wasserstoffatome mittels Umsetzung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitrils mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl gelingt es, dieses Konstitutionsproblem zu klären.

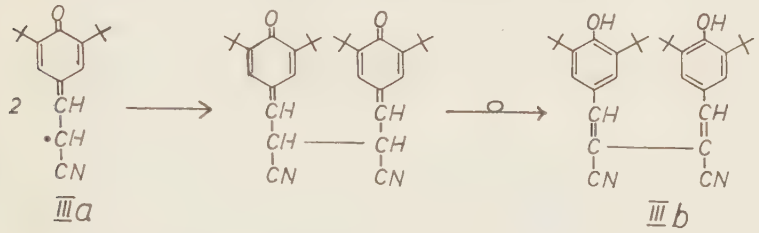
Bei der Zugabe von "blauem Aroxyl" zu dem Nitril III verfärbt sich ersteres momentan nach gelb, gegen Ende der Reaktion nach rot. Bei dem Umsetzungsverhältnis von 1 Aroxyl : 1 Nitril können nach der Aufarbeitung überraschenderweise schwarzglänzende Kristalle isoliert werden, deren IR-Spektrum (sterisch gehinderte OH-Bande bei 3630 cm^{-1}) nur mit der Struktur eines neuen sterisch gehinderten Phenols in Einklang zu bringen ist. Die Molekulargewichtsuntersuchung weist auf eine Dimerisierung hin. Die Bestimmung der Zahl der aktiven Wasserstoffatome nach Zerewitinoff ergibt zwei aktive OH-Gruppen. Das eingesetzte 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl wird nahezu quantitativ als Phenol zurückgewonnen. Diese Befunde lassen sich befriedigend deuten, wenn man als Primärschritt eine Dehydrierung des substituierten Zimtsäurenitrils (III) zum Aroxyl (IIIa) formuliert:



III IIIa

Dieses mesomere Aroxyl dürfte nunmehr, wie im Falle der Radikale Ia und IIa, "aus der Allylradikalformel" heraus zum nicht faßbaren Chinonmethid dimerisieren, in welchem

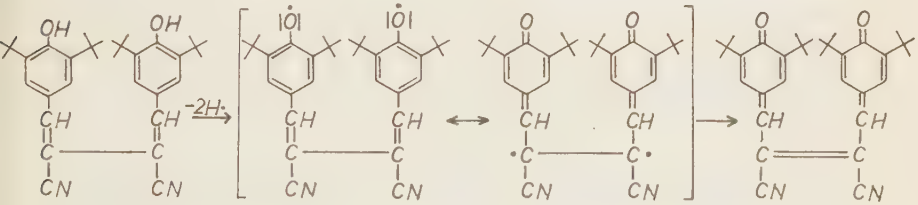
durch die Anwesenheit der Cyangruppen die Protonen an den ß-C-Atomen so acide werden, daß unter Prototropie untenstehendes Bisphenol IIIb gebildet werden kann.



IIIa IIIb

Diese Struktur IIIb steht nun tatsächlich in Einklang mit den oben erwähnten experimentellen Befunden+).

Durch Dehydrierung mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung wird ein rotes Produkt IIIc gewonnen, dessen Bildung folgendermaßen zu deuten ist:



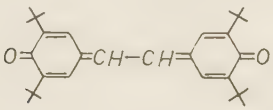
IIIb IIIc

Das intermediäre Doppelradikal stabilisiert sich sofort intramolekular unter Ausbildung einer C=C-Doppelbindung. Dementsprechend schlagen auch alle Versuche fehl, es nachzuweisen.

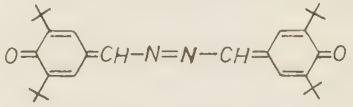
Wie aus einem Vergleich der IR-Spektren hervorgeht, ist mit diesem Chinonmethid interessanterweise dasselbe Endprodukt entstanden wie bei der Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitrils mit überschüssigem Kaliumhexacyanoferrat-(III). In Einklang damit ergibt ein Misch-

+) Auf die Möglichkeit einer Stabilisierungsreaktion ähnlicher Chinonmethide durch eine Umlagerung wurde schon von H.Erdtman[19b] hingewiesen.

schmelzpunkt der Präparate keine Depression. Die Annahme der Struktur IIIc erklärt auch die auftretende Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich befriedigend. (Vgl. die tiefe Farbe der folgenden konjugierten Verbindungen :



U.



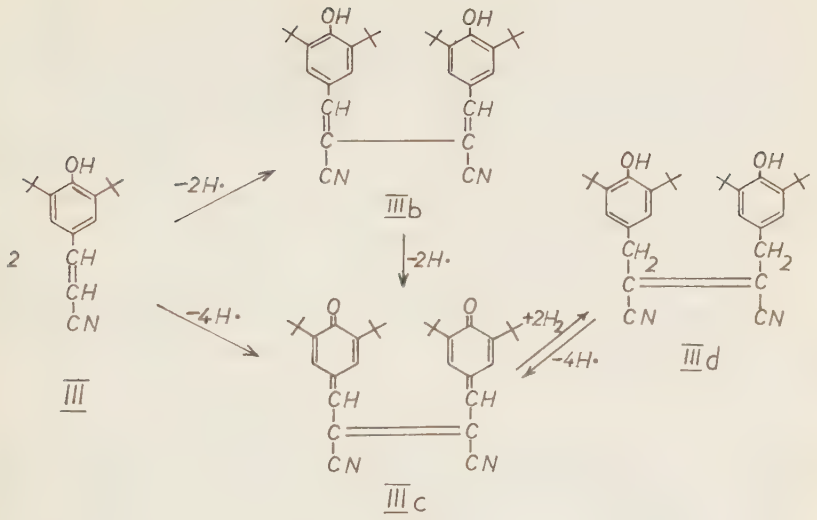
14)

Zur weiteren Sicherung der Konstitution IIIc des Dehydrierungsproduktes wurde eine Reduktion durchgeführt. Ist die Auffassung einer Verknüpfung über die ß-C-Atome richtig, so ist hierbei die Bildung eines Bisphenoles zu erwarten.

Bei der Umsetzung mit Wasserstoff unter Platinkatalyse oder auch mit Jodwasserstoffsäure wird, wie aus der Bestimmung der Zahl der aktiven Wasserstoffatome, der Molekulargewichtsuntersuchung und den analytischen Daten hervorgeht, in der Tat ein gelb gefärbtes Bisphenol IIId gebildet. Im IR-Spektrum tritt die für sterisch gehinderte Phenole charakteristische Bande bei 3600 cm^{-1} auf (vgl. S. 99).

In Übereinstimmung mit diesen Befunden wird bei der Dehydrierung von IIId mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung das rote dimere Chinonmethid IIIc zurückgebildet. Das bei der Umsetzung mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl erforderliche Verhältnis von 4 Aroxyle : 1 Bisphenol dient als weiterer Beweis für die angeführten Konstitutionen dieser Verbindungen.

Ein Schema soll diese Zusammenhänge zeigen:



Damit ist es nicht nur gelungen, die Konstitution des violetten Dehydrierungsproduktes (IIIc) des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitrils aufzuklären, sondern mit diesem Chinonmethid ist auch eine dem Tetracyanoäthylen nahestehende und damit nicht uninteressante Verbindung gewonnen worden.

3.) Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds IV

Nach der Auffindung der im vorstehenden Kapitel behandelten Umlagerung stellte sich die Frage, ob diese Reaktion auf die Anwesenheit von Cyanresten beschränkt ist, oder ob auch andere Gruppen eine Wanderung der Protonen verursachen könnten. Die Lösung dieser Frage würde möglicherweise einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Umlagerung gewähren. Als nächste Verbindung wurde deshalb der durch eine interessante Reaktion (s.S.16) erhältliche 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd untersucht.

a.) Darstellung des Aroxyls IVa

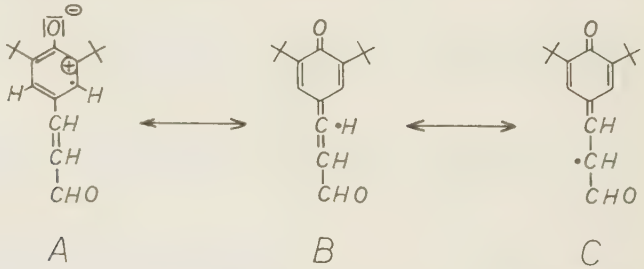
Bei der Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butylzimtaldehyds mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung erscheint wie bei dem entsprechenden Zimtsäurenitril III sofort eine Rotfärbung der organischen Phase. Die EPR-Untersuchung zeigt die Anwesenheit eines Radikals, dessen Konzentration jedoch rasch abnimmt (s.S.39).

b.) EPR-Spektrum des Aroxyls IVa

Wie bei den substituierten Zimtsäureesterradikalen besteht das EPR-Spektrum aus einem Signal mit einer Hyperfeinstruktur von 12 Komponenten.

Es läßt sich deshalb in analoger Weise deuten:
Durch die Wechselwirkung des freien Elektrons mit den Kernspins der Protonen an den m-C-Atomen und dem ∝-C-Atom kommt eine Aufspaltung in 2 x 3 = 6 Linien zustande, welche ihrerseits durch das Proton am ß-C-Atom verdoppelt werden.

Eine Beschreibung des Radikals u.a. durch folgende mesomere Strukturen ist daher berechtigt:



A B C

Aus den EPR-Spektren lassen sich ferner die maximalen Beteiligungen der angeführten Strukturen an der Gesamtmesomerie berechnen. Es ergeben sich unter Berücksichtigung des auf S.22 Gesagten folgende Werte:

Für Formel A = 6 %
für Formel B = 1,6%
für Formel C = 10 %

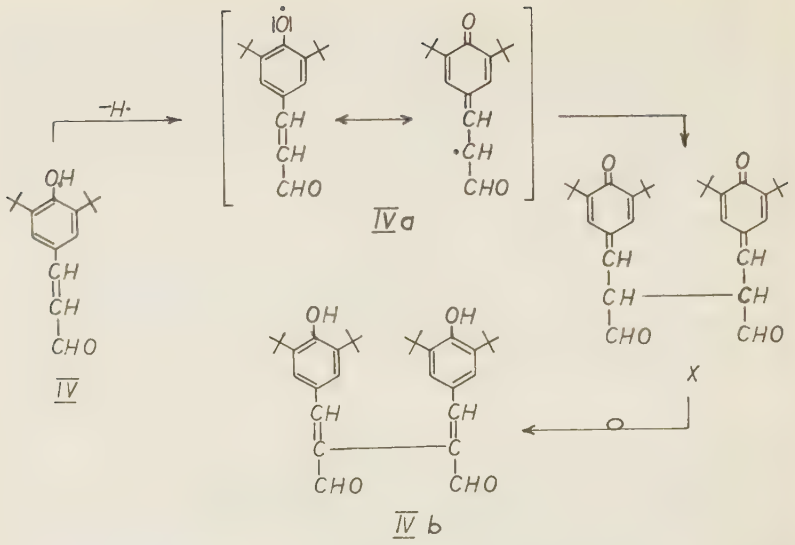
Vergleicht man dieses Ergebnis mit den entsprechenden Gewichten bei den Zimtsäureesteraroxylen (s.S.22), so fällt vor allem auf, daß der Allylradikalgrenzstruktur des Aldehydaroxyls IVa ein bedeutend größeres statistisches Gewicht als der entsprechenden Formulierung bei den Esteraroxylen (Ia,IIa) zukommt.

Da man annehmen kann, daß sich der Einfluß von Substituenten in gleicher Weise auf gepaarte und freie Elektronen auswirkt, wird hier die größere elektronensaugende Wirkung der Formylgruppe gegenüber einem Carboxylrest deutlich.

c.) Konstitution der Dehydrierungsprodukte

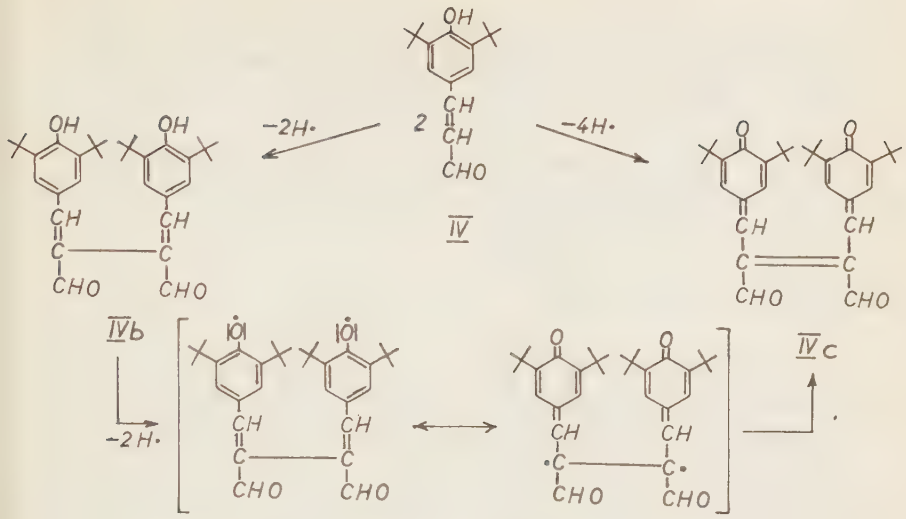
Als Endprodukt der Dehydrierung mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung wird eine rote Substanz IVc erhalten, deren Molekulargewicht und IR-Spektrum auf das Vorhandensein eines dimeren Chinonmethids hinweist.

Die Übertragung der Verhältnisse bei dem Zimtsäurenitril auf IVc ist naheliegend. In der Tat kann durch monovalente Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds IV mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl ein gelbes Produkt IVb gewonnen werden: Nach der Aussage des IR-Spektrums (OH-Bande bei 3500 cm^{-1}), der Molekulargewichtsuntersuchung und der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff liegt wieder ein dimeres Phenol vor, das über die ß-C-Atome verknüpft sein dürfte. Durch eine prototrope Umlagerungsreaktion, bei welcher die beiden H-Atome an den ß-C-Atomen abzulösen sind, muß sich demnach aus dem zwischendurch entstehenden dimeren Chinonmethid ein Bisphenol gebildet haben:



Aus dem völlig auflösbaren EPR-Spektrum des Aroxyls IVa ergibt sich eine ähnliche Elektronenverteilung im Grundzustand wie bei den Esterradikalen Ia und IIa. Es dürfte deshalb (bei gleichartigen Reaktionen) auch im sogenannten transition state die Elektronenverteilung der Aroxyle untereinander nicht prinzipiell verschieden sein. Man kann somit annehmen, daß auch bei dem Zimtaldehydradikal IVa "aus der Allylradikalgrenzformel heraus" die Dimerisierung zu einem, in diesem Fall eben instabilen, Chinonmethid (x) erfolgt.

Durch Dehydrierung des gelben Bisphenols IVb mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung wird, wie aus den IR-Spektren hervorgeht, dasselbe rote Chinonmethid IVc erhalten, welches auch als Endprodukt bei der Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyds IV mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) auftritt:



4.) Zur Theorie der Umlagerungsreaktion

Während bei der Umsetzung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureäthylesters (I) mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl ein über die ß-C-Atome verknüpftes dimeres Chinonmethid gebildet wird, lagern sich beim Vorhandensein eines CN- oder CHO-Restes die intermediär gebildeten Chinonmethide in Phenolabkömmlinge um. Wie bei einer Keto-Enol-Tautomerie scheinen auch für das Eintreten dieser prototropen Umlagerungsreaktion mindestens zwei konstitutionelle Voraussetzungen notwendig zu sein:[13b)]

a.) Es müssen Substituenten vorhanden sein, welche durch ihren induktiven Effekt das Proton am ß-C-Atom so acidifizieren, daß es unter Prototropie abgelöst werden kann.

b.) Das entstehende Carbeniatanion muß unter Bildung eines mesomeriefähigen Systems stabilisiert werden können. Dies bedingt das Vorhandensein von Gruppen mit elektromeren Effekten.

Es ist also notwendig, die aus der induktiven und mesomeren Wirkung der drei interessierenden Gruppen -CN, -CHO, -COOR resultierende Gesamtreaktivität zu betrachten.

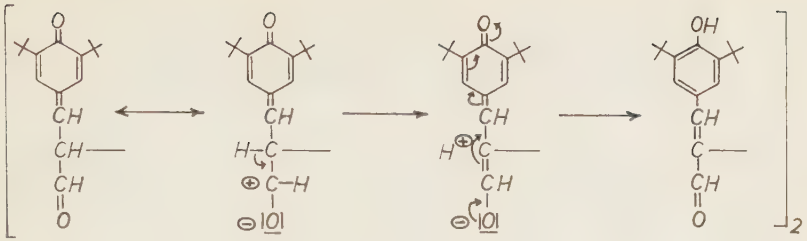
Für die "Aktivierungskraft" von Substituenten aktiver Methylenverbindungen stellte nun S.Hünig[33] folgende Reihe mit abnehmender Wirkung auf:

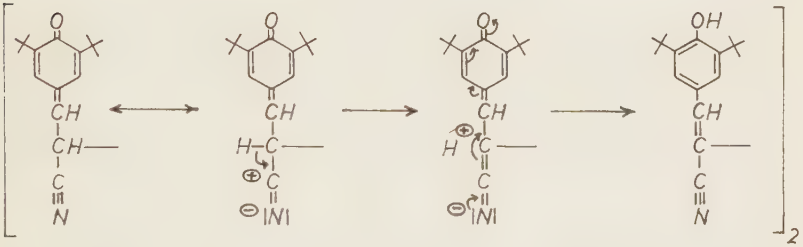
$$-NO_2 \rangle -CHO \rangle -COCH_3 \rangle -CN \rangle -COOC_2H_5 \rangle -CONH_2$$

Es kommen in dieser Reihe sowohl die prototropen wie die elektromeren Wirksamkeiten der Substituenten zum Ausdruck. Es ist daher wohl berechtigt, diese Ergebnisse auch auf das hier behandelte Problem anzuwenden. Die aus dieser Reihe sich ergebende größere Aktivität der Formyl- und Cyangruppe gegenüber dem Carbäthoxyrest steht auch tatsächlich mit den experimentellen Befunden in Einklang.

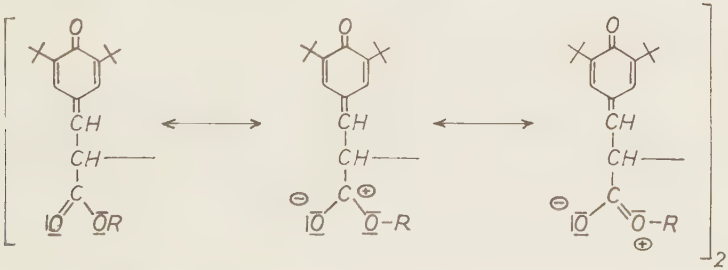
Folgender Reaktionsmechanismus der Umlagerung ist daher am wahrscheinlichsten:

Durch die unterschiedlichen Elektronenaffinitäten von Sauerstoff und Stickstoff einerseits und Kohlenstoff andererseits bedingt, ist im Formyl- und Cyanrest eine Mesomerie in Richtung auf polare Grenzstrukturen vorhanden. Die am Kohlenstoffatom auftretende Pluslücke kann bei Aldehyd- und Cyanderivaten dadurch geschlossen werden, daß am benachbarten C-Atom das durch die genannten Gruppen acidifizierte Proton abgelöst, und das freie Elektronenpaar in die Plus-Lücke eingeschoben wird. Das Proton kann dann zum Heteroatom wandern (Prototropie).





Im Gegensatz dazu braucht das bei den Estern durch die Aufpolarisierung der C=O-Doppelbindung ebenfalls mögliche Carbeniumkation zu seiner Absättigung nicht auf das benachbarte C-Atom zurückzugreifen, da ihm die "innere" Mesomerie der Carboxylgruppe zur Verfügung steht[13c]:



Mit anderen Worten: Die Aktivität der Carbalkoxygruppe ist zu gering, um eine Umlagerungsreaktion zu ermöglichen.

Damit dürfte es gelungen sein, die unterschiedlichen experimentellen Ergebnisse bei der Aldehyd- und Cyanverbindung einerseits und bei der Esterverbindung andererseits zwanglos zu deuten.

Es möge anschließend festgehalten werden, daß die behandelte Umlagerung neuer Art ist und mit der Dehydrierung als solcher nicht in ursächlichem Zusammenhang steht.

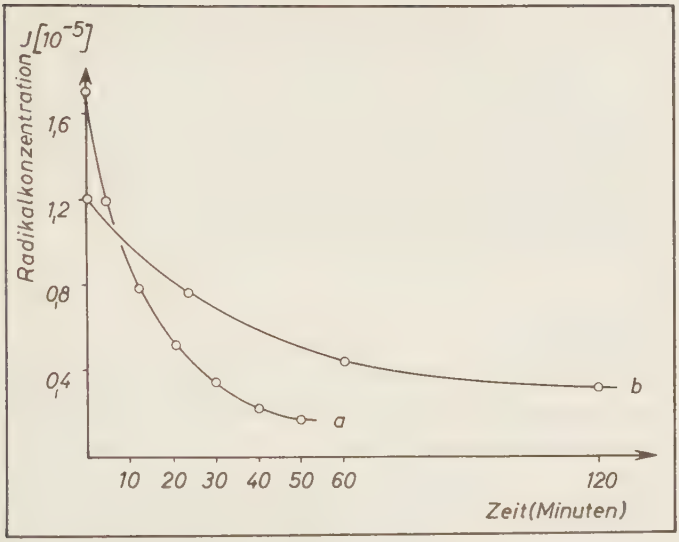
Als treibendes Moment für die Umlagerungsreaktion muß die Aromatisierungstendenz betrachtet werden. Aus einem durch Einfachbindungen getrennten dimeren Chinonmethid entstehen zwei aromatische Systeme, welche durch konjugierte Doppelbindungen miteinander verbunden sind. Dies bedingt eine Erniedrigung der Energie des Grundzustandes bzw. eine Erhöhung der Resonanzenergie. Durch induktive Substituentenwirkung müssen die Protonen an den ß-C-Atomen so "beweglich" werden, daß dieser Energiegewinn größer ist als die Ablösearbeit der Protonen. Wie sich aus den experimentellen Befunden ergibt, wird dies bei Cyan- und Aldehydverbindung erreicht.

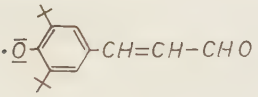
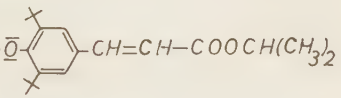
Ungeklärt muß die Frage bleiben, ob ein tautomeres Gleichgewicht zwischen den formulierbaren Hydroxymethylen- bzw. Ketimidformen und der Phenolform vorliegt, oder ob das Proton sich aus der ß-Stellung direkt zum Chinonsauerstoffatom unter Bildung eines Phenols umlagert.

5.) Stabilität der Aroxyle

Aus der Abnahme des Signals im EPR-Spektrum kann der Abfall der (monomeren) Radikale verfolgt werden. Durch quantitative Vergleiche mit einem Standardspektrum, in diesem Falle mit dem des Goldschmidtschen Hydrazyls, ist es möglich, den absoluten Radikalgehalt zu bestimmen.

Abb. 2



a)  b) 

In Abb. 2 ist die zeitliche Abnahme des Radikalgehaltes des Zimtsäureisopropylester- IIa und des Zimtaldehydaroxyls IVa aufgetragen. Zu Beginn der Messung (etwa 10 Minuten nach der Dehydrierung) werden Radikalkonzentrationen von $1{,}2 \cdot 10^{-5}$m und $1{,}7 \cdot 10^{-5}$m bestimmt. Da $3{,}5 \cdot 10^{-2}$molare benzolische Lösungen dehydriert werden, entspricht dies $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ bzw. $5 \cdot 10^{-2}$-prozentigen Radikallösungen.

Die gefundenen Aroxyle liegen somit nur in sehr geringen Konzentrationen vor. Der Hauptteil hat offensichtlich, bevor die Messung einsetzte, unter Dimerisierung reagiert und wird so einem EPR-spektroskopischen Nachweis entzogen. Man darf zwar bei diesen Aroxylen sicher mit einer größeren Mesomeriestabilisierung durch Ausbildung zusätzlicher Grenzformeln, insbesondere von Allyl-Radikalgrenzstrukturen, im

Vergleich zum 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl rechnen. Da aber das ß-C-Atom der Allylradikalformel sterisch sehr wenig behindert ist, kommt es trotzdem zu der beobachteten großen Instabilität dieser Phenoxyle.

Die geringere Lebensdauer des Radikals IVa gegenüber der des Aroxyls IIa könnte durch seine höhere Elektronendichte am ß-C-Atom bedingt sein. Die Folgereaktion unter Dimerisierung wird dadurch sicher begünstigt.

6.) Schlußfolgerung

Um den aus den EPR-Spektren sich ergebenden experimentellen Befunden gerecht zu werden, ist es notwendig, nicht nur den C-Atomen im "Aroxylkern", sondern auch beiden C-Atomen der C=C-Doppelbindung eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons zuzuordnen. Während eine freie Spindichte am ß-C-Atom durch eine klassische Formulierung ausgedrückt werden kann, ist die freie Elektronendichte am α-C-Atom durch "radikalische Hyperkonjugation", d.h. durch Anteiligwerden des freien Elektrons an einer 1s-Bahn des Wasserstoffatoms, beschreibbar.
Vergleichbare Verhältnisse liegen bei dem mesomeren Allylalkoholradikal[34] vor:

$$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H{-}OH \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH{-}OH$$

Aus dem EPR-Spektrum dieses Radikals folgt nämlich neben den freien Elektronendichten an den Endkohlenstoffatomen, die dem ß-C-Atom und dem p-ständigen C-Atom der Aroxyle entsprechen können, auch eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons am mittleren C-Atom. Sie kann wie die freie Elektronendichte an der α-Stellung der untersuchten Aroxyle durch folgende Formulierung ausgedrückt werden:

$$CH_2{=}\overset{H\cdot}{C}{=}CH{-}OH$$

Da die EPR-Spektren ein Bild des mesomeren Grundzustandes der Radikale geben, muß beachtet werden, daß über die angeregten Zustände, aus denen die Aroxyle zu reagieren vermögen, zunächst keine Aussagen gemacht werden können.

Unter der auf S.34 erläuterten Voraussetzung kann aber gesagt werden, daß bei den monosubstituierten Äthylenphenoxylen nicht zuletzt infolge der hohen Elektronendichte am ß-C-Atom eine Dimerisierung "aus der Allylradikalformel" erfolgt, wobei es zur Ausbildung einer stabilen σ-Bindung kommt.

B.) Dehydrierung von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen

1.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-carbäthoxy-äthylen (X)

a.) Darstellung und Eigenschaften von Xa

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Aroxyle reagieren unter Dimerisierung "aus der Allylradikalformel" infolge der geringen sterischen Hinderung. Die Einführung eines weiteren Restes in der ß-Stellung sollte dieser Tendenz entgegenwirken und damit möglicherweise die Voraussetzungen schaffen, stabilere Radikale vom Hydroxyzimtsäure-Typus zu erhalten.

Bei der Dehydrierung des 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-carbäthoxy-äthylens (X) mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) werden in Benzol grüne, in Petroläther und CCl_4dagegen blaue Radikallösungen erhalten, eine Erscheinung, welche auf die Solvatation des Aroxyls unter Mitbeteiligung des N-Atoms hinweisen könnte[35].

Da im IR-Spektrum von Xa die OH-Bande bei 3650 cm^{-1} verschwunden ist, muß dabei eine vollständige Dehydrierung eingetreten sein.

Wie bei den Chlorphenoxylen[36] gezeigt wurde, können in

Radikallösungen Gleichgewichte zwischen den monomeren Radikalen und ihren dissoziationsfähigen "dimeren" Anteilen vorliegen. Während nun quantitative EPR-Messungen den wirklichen Radikalgehalt der untersuchten Aroxyllösungen wiedergeben, erfaßt die jodometrische Titration im allgemeinen daneben auch die dimeren Aroxyle eben über ihr Dissoziationsgleichgewicht. Aus einem Vergleich beider Bestimmungsmethoden können so Rückschlüsse auf die Anwesenheit von gelösten "dimeren Radikalen" gezogen werden.

Die jodometrische Titration einer $1 \cdot 10^{-2}$m Lösung von Xa ergibt einen Gehalt an Monomeren und eventuellen Dimeren von 87%. Aus der quantitativen EPR-Bestimmung einer gleich konzentrierten Lösung folgt eine Radikalkonzentration von nur 68%. Man darf deshalb annehmen, daß das Aroxyl Xa nicht als reines monomeres Aroxyl, sondern zu einem geringen Teil als "Dimeres" vorliegt. (Vgl. dazu die Carbalkoxy-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyle[28]).

Da, wie aus jodometrischen Titrationsreihen hervorgeht, das Aroxyl Xa in $1 \cdot 10^{-2}$ molaren benzolischen Lösungen eine Halbwertszeit von ungefähr 15 Stunden besitzt, liegt in der Tat ein stabileres Radikal als die vorangehend beschriebenen Aroxyle vor.

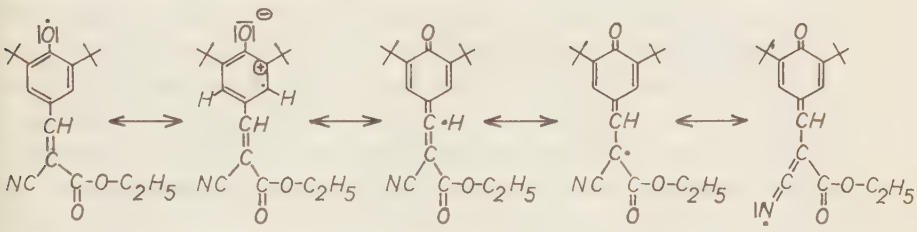
Eine Erklärung dafür ist in der größeren sterischen Hinderung des ß-C-Atomes in der Allylradikalgrenzstruktur dieses Aroxyls gegenüber den ß-monosubstituierten Äthylenradikalen zu suchen, denn durch das Vorhandensein zweier ß-ständiger Gruppen, der Cyan- und der Carbäthoxygruppe, wird eine Folgereaktion unter C-C-Dimerisierung erschwert, so daß es zu der beobachteten Stabilitätserhöhung kommen kann.

b.) EPR-Spektrum des Aroxyls Xa

Das EPR-Spektrum des Aroxyls Xa kann nicht vollständig aufgelöst werden. Da es jedoch mehr als die 6 Linien zeigt, welche die Theorie der Wechselwirkung des freien Elektrons mit den beiden gleichwertigen m-Kernprotonen und dem Proton am α-C-Atom fordert, ist mit einer gewissen Aufenthaltswahr-

scheinlichkeit des odd-Elektrons auch am Stickstoffatom zu rechnen.

Die Mesomerie im Grundzustand des Radikals kann somit nach den bisherigen Erfahrungen an Aroxylen durch folgende Grenzformeln beschrieben werden:



Xa

Eine Beteiligung der Äthylgruppe des Esters dürfte wie bei den Zimtsäureesterradikalen Ia und IIa nicht mehr nachweisbar sein.

c.) Umsetzung des Aroxyls Xa mit Thiophenol

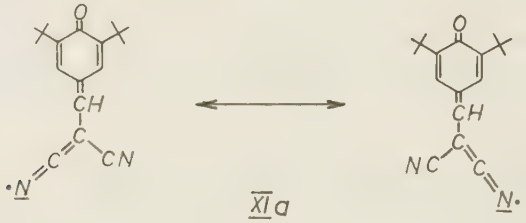
Ebenso wie das 4-Cyan-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl[14] bildet das Aroxyl Xa mit Thiophenol keine stabilen Thiochinoläther, denn bei der Reaktion von Xa mit Thiophenol im Verhältnis 1:1 wird als Endprodukt lediglich Diphenyldisulfid und daneben das Ausgangsphenol X isoliert. Es ist zwar nicht auszuschließen, daß intermediär ein Thiochinoläther auftritt, dieser müßte aber sofort wieder in seine Ausgangskomponenten, in Aroxyl und Thiophenoxyl, zerfallen. Während das erstere sich mit weiterem Thiophenol umsetzen würde, entstände aus dem letzteren dann sofort Diphenyldisulfid.

2.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-cyan-äthylen (XI)

Wird der Carbäthoxyrest durch eine zweite Cyangruppe ersetzt, erhält man das 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-cyan-äthylen, dessen Dehydrierung ein wesentlich in-

stabileres, grün gefärbtes Phenoxyl liefert. In $7 \cdot 10^{-3}$ molarer benzolischer Lösung besitzt es eine Halbwertszeit von nur noch einer Stunde.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons an den beiden m-Kernprotonen und dem Proton am α-C-Atom bewirkt eine Aufspaltung des EPR-Spektrums in 6 Komponenten, die ihrerseits bei einer Wechselwirkung des odd-Elektrons mit den Stickstoffatomen (Gesamtspin I = 1 + 1 = 2; Terme +2, +1, 0, -1, -2) je in 5 weitere insgesamt also 30 Linien aufspalten müßten. Durch Überlagerungen werden jedoch im EPR-Spektrum nicht diese 30 Linien, sondern nur 12 Linien erhalten. Da es mehr als 6 Linien sind, läßt sich wiederum eine Beteiligung von Stickstoffradikalstrukturen



XIa

an der Gesamtmesomerie erkennen.

Die erhöhte Instabilität von XIa im Vergleich zum Aroxyl Xa ist möglicherweise auf einen verstärkten Elektronenzug in Richtung auf die Cyangruppen zurückzuführen. Auf Kosten des 5π+-Systems im Phenylkern wird die Tendenz zur Ausbildung einer Art aliphatischer, sterisch weniger behinderter und damit instabiler Radikale unterstützt.

3.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XII)

a.) Darstellung und Eigenschaften des Aroxyls aus XII

Wie bei dem 3.5-Di-tert.-butyl-4-(2-cyan-2-carbäthoxy-äthylenyl)-phenoxyl (s.S.41) ist bei dem Phenoxyl aus XII eine charakteristische Abhängigkeit der Radikalfarbe von der Natur

des Lösungsmittels zu erkennen. So erhält man in Benzol grüne und in Petroläther blaue Lösungen. Dies läßt wiederum auf eine starke Solvatisierung schließen. Jodometrisch wird eine praktisch vollständige Dehydrierung nachgewiesen. Dementsprechend wird aus den austitrierten Lösungen das Phenol XII in hohen Ausbeuten zurückgewonnen.

Da dieses Aroxyl XIIa als dunkelgrünes, glänzendes Pulver mit einem Zersetzungsintervall von 60-66° isoliert werden kann, ist damit ein weiteres stabiles Aroxyl mit einer α-CH-Gruppierung[37] herstellbar geworden. Im IR-Spektrum von XIIa ist die OH-Schwingung des Phenols verschwunden, dagegen tritt bei 1550 cm^{-1} eine der Gruppierung C-$\underline{O}^{\ominus}$ bzw. C-$\underline{O}\cdot$ zugehörige Bande auf.

Die magnetische Messung des festen Radikals mittels der Gouy-Methode[38] liefert 8 Stunden nach Beginn der Dehydrierung einen Radikalgehalt von etwa 46%. Da die jodometrische Titration einer $3 \cdot 10^{-2}$ molaren benzolischen Lösung nach derselben Zeit einen höheren Wert (78%) ergibt, muß angenommen werden, daß ähnlich dem Aroxyl Xa auch dieses Radikal zum Teil als dissoziationsfähiges "Dimeres" vorliegt. In Einklang damit steht die quantitative EPR-Untersuchung einer sicher vollständig dehydrierten $1{,}15 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung, die nur einen monomeren Radikalanteil von 64% ergibt. In dieser Lösung hat sich erst nach ungefähr 14 Tagen die Hälfte der Radikalmolekeln zersetzt, was für die große Stabilität des Radikals XIIa spricht.

b.) <u>EPR-Spektrum des Aroxyls XIIa</u>

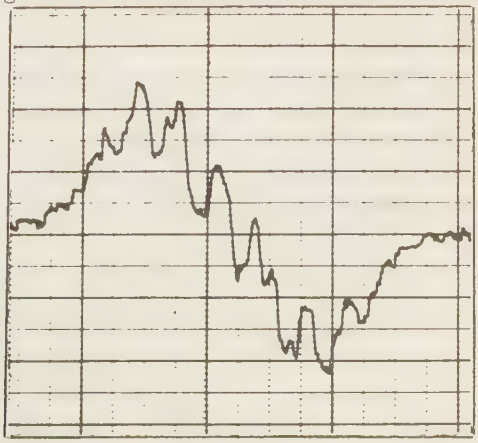
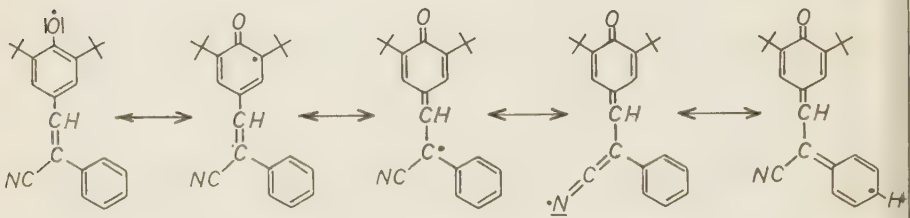


Abb.3 EPR-Spektrum des Aroxyls XIIa

Das EPR-Spektrum zeigt mindestens 15 Linien. Daraus folgt, daß der Phenylkern oder die CN-Gruppe, wahrscheinlich aber beide, an der Mesomerie des Radikals teilnehmen, so daß man mit einer Mesomerie zwischen nachstehenden Grenzstrukturen rechnen muß:

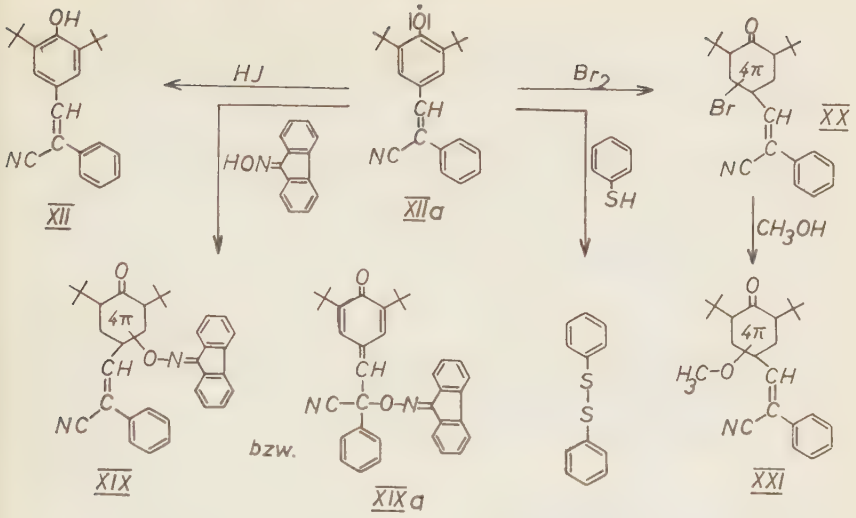


XIIa

Die bei einer Beteiligung des unsubstituierten Phenylkerns an der Radikalmesomerie mögliche große Delokalisation des Einzelelektrons bzw. der große Gewinn an Mesomerieenergie, dürfte wie bei den Triphenylmethylradikalen der Grund dafür sein, daß dieses Aroxyl wesentlich beständiger als die beschriebenen Aroxyle ist.

c.) Reaktionen des Aroxyls XIIa

Um zu sehen, ob bei diesen ß.ß-disubstituierten Äthylenphenoxylen durch Reaktionen mit Stoffen wie Oximen oder Halogenen neben den zu erwartenden o- bzw. p-chinoliden Verbindungen auch Chinonmethidderivate "durch Reaktion aus der Allylradikalformel" erhalten werden können, wurden verschiedene Umsetzungen durchgeführt, die in nachfolgendem Schema zusammengestellt sind:



Bei der Umsetzung von XIIa mit Fluorenonoxim im Verhältnis 2:1 erhält man eine gelbe Lösung. Aus ihr läßt sich ein gelbes Reaktionsprodukt isolieren, das entweder der Chinoläther XIX oder ein Chinonmethidderivat XIXa sein kann. Ein Vergleich des IR-Spektrums mit den Spektren von Chinonmethiden und chinoliden Oximäthern spricht für die Formulierung als Chinoläther XIX. Eine endgültige Entscheidung zwischen Chinonmethidderivat und chinolider Verbindung kann jedoch in diesem Falle wie auch bei den nachfolgenden Verbindungen nicht getroffen werden. Außerdem bleibt die Frage offen, ob eine ortho- oder para-Verknüpfung vorliegt. Durch die Schreibweise 4π soll dies angedeutet werden.

Mit Brom wird eine Verbindung erhalten, welcher auf Grund der IR-Bande bei 1680 cm^{-1} die Konstitution eines chinoliden Bromids zuerteilt wird. Mit Silberpulver bildet sich das Aroxyl wieder zurück. Mit Methanol entsteht glatt ein Methyläther. Das ist etwas überraschend, da man im allgemeinen derartige Umsetzungen nur mit Alkoholaten gut durchführen kann.

Bei den Umsetzungen des Radikals mit Phenolen werden keine definierten Reaktionsprodukte isoliert.

Wie bei dem Phenoxyl Xa wird bei der Umsetzung des Aroxyls XIIa mit Thiophenol kein stabiler Thiophenyläther gebildet, vielmehr läßt sich nur das Disulfid gewinnen.

Damit zeigt dieses Radikal im wesentlichen die gleichen Eigenschaften und Reaktionsmöglichkeiten wie das 2.4.6-Tritert.-butyl-phenoxyl und kann in die Reihe der stabilen Aroxyle eingefügt werden.

4.) Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-acetyl-äthylen (XIII) und 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-acetyl-2-carbäthoxy-äthylen (XIV)

Beide Phenole bilden bei der Dehydrierung zunächst blaue Radikallösungen, welche sich noch während der Dehydrierung nach grün verfärben.

Für die EPR-Spektren der Aroxyle werden in Analogie zu den bisher beschriebenen Aroxylen durch die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons am α-C-Atom 2 Linien erwartet, die durch die beiden gleichwertigen m-Kernprotonen in je drei Linien zu insgesamt 6 Linien der relativen Intensität

1 : 2 : 1 : 1 : 2 : 1

aufspalten sollten.
Da die EPR-Spektren jedoch nur 5 Linien der Intensitätsverteilung

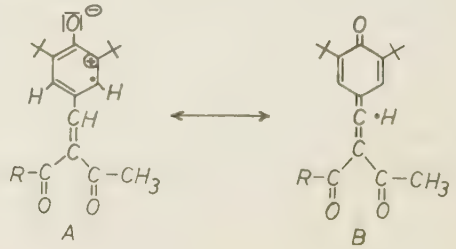
1 : 2 : 2 : 2 : 1

zeigen, müssen sich zwei Linien überlagern, d.h. sie werden nicht mehr aufgelöst.

Man kann also für diese Aroxyle folgende experimentell nachweisbaren Formeln schreiben:

XIIIa $R = -CH_3$

XIVa $R = -O-C_2H_5$



Eine weitere Aufspaltung, welche durch eine "radikalische Hyperkonjugation" im Methyl- oder Äthylrest zustande kommen könnte, wird sicher aus denselben Gründen wie bei den substituierten Zimtsäureesterradikalen (Ia,IIa) nicht beobachtet.

Während es bei den bisher beschriebenen ß.ß-disubstituierten Äthylenphenoxylen nicht gelungen ist, die EPR-Spektren eindeutig aufzulösen, ist es bei den vorliegenden Aroxylen möglich, die durch das Fehlen eines an der Mesomerie beteiligten Stickstoffatomes vereinfachte Linienzahl zuzuordnen. Aus der Aufspaltung selbst können wieder die Spindichten an den meta-C-Atomen und am ∝-C-Atom ermittelt werden, wobei sich folgende Zahlenwerte ergeben:

	m-C-Atom	∝-C-Atom
für das Aroxyl XIIIa	8,4%	1%
und für das Aroxyl XIV a	7,9%	0,9%

Bei einem Vergleich der Spindichten des Aroxyls XIVa mit den freien Elektronendichten an den betreffenden Atomen der Zimtsäureesteraroxyle fällt auf, daß sich die durch die Anwesenheit der Acetylgruppe sicher vermehrte elektronensaugende Wirkung der Substituenten nicht in einer Verringerung der freien Elektronendichte im Phenylkern des Aroxyls auswirkt.

5.) Schlußfolgerung

Gegenüber den ß-monosubstituierten Äthylenphenoxylen wird bei den ß.ß-disubstituierten Phenoxylen eine Stabilitätszunahme beobachtet, die vor allem auf zwei Tatsachen beruhen dürfte:

1.) Der eingeführte zweite Substituent schirmt sterisch das mesomere Radikalsystem so weit ab, daß über "Allylradikalformeln" keine Dimerisation mehr möglich ist. Bei der Umsetzung mit Oximen werden mit großer Wahrscheinlich-

keit p- bzw. o-chinolide Verbindungen gebildet.

2.) Durch die Anwesenheit eines weiteren Substituenten wird das Konjugationssystem vergrößert. Der dadurch erzielte Gewinn an Mesomerieenergie bewirkt beispielsweise bei dem phenylsubstituierten Aroxyl, ähnlich wie bei dem eingangs erwähnten 4-Phenyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyl, mit die Stabilitätserhöhung.

Wie bei den monosubstituierten Äthylenphenoxylen müssen zur Deutung der EPR-Spektren neben klassischen Formulierungen auch nicht klassische Grenzstrukturen angenommen werden. So wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons an den α-C-Atomen nur durch eine Art "radikalischer Hyperkonjugation" formulierbar.

C.) Dehydrierung von N-substituierten 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldiminen

1.) Dehydrierung von N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XV)

Nach den im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen an Aroxylen mit C=C-Doppelbindungen war es naheliegend, auch Sauerstoffradikale mit C=N-Doppelbindungen zu dehydrieren.

Die Auswahl der Substituenten am Stickstoffatom erfolgte mit dem Ziele, Aroxyle mit abgestuften Konjugationsmöglichkeiten zu synthetisieren und ihre Auswirkung auf die Stabilität und die EPR-Spektren der Phenoxyle zu studieren.

Bei der Dehydrierung des zunächst dargestellten cyclohexylsubstituierten Benzaldimins mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung ergibt sich ein grünes Aroxyl, welches, wie aus jodometrischen Titrationen hervorgeht, eine Halbwertszeit von ungefähr einer Stunde besitzt.

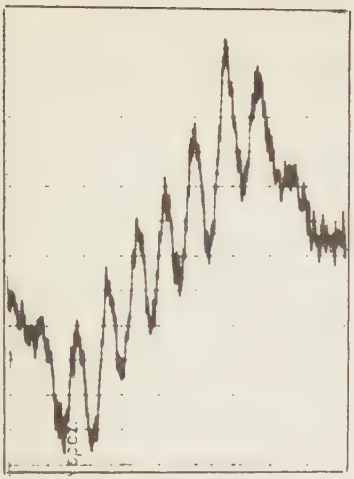


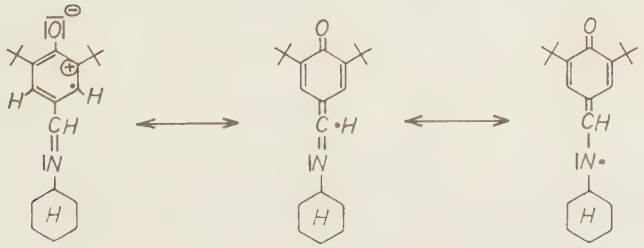
Abb.4 EPR-Spektrum des Aroxyls XVa

Das EPR-Spektrum läßt sich unter Annahme einer Wechselwirkung des Einzelelektrons mit den m-Ringprotonen, dem Proton am α-C-Atom und dem Stickstoffatom (I=1; Terme: +1, 0, -1) deuten. Für die Kopplungsfaktoren sind folgende, aus dem EPR-Spektrum sich ergebenden Werte am wahrscheinlichsten:

$$a_{H_m} = 1{,}65 \text{ Gauß}$$
$$a_{H_\alpha} = 6{,}62 \text{ Gauß}$$
$$a_N = 1{,}65 \text{ Gauß}$$

Infolge von Überlagerungen treten nicht die zu erwartenden 18 Linien, sondern nur 9 Linien auf.

Wie bei den früher untersuchten Oximätherradikalen[15] kann auch bei diesem Aroxyl eine Beteiligung der C=N-Doppelbindung an der Radikalmesomerie nachgewiesen werden, die in diesem Falle durch folgende Grenzformeln beschrieben werden kann:



XVa

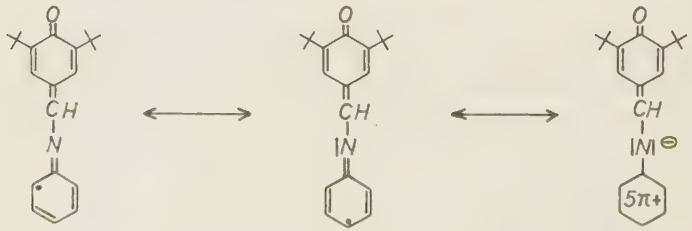
2.) Dehydrierung von N-Phenyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XVI)

a.) Darstellung und Eigenschaften des Aroxyls XVIa

Bei der wie üblich durchgeführten Dehydrierung des N-phenylsubstituierten Benzaldimins entsteht ein grünes Aroxyl, welches in seiner Beständigkeit an das 3.5-Di-tert.-butyl-4-(2-cyan-2-phenyl-äthylenyl)-phenoxyl (s.S.44) heranreicht. So besitzt eine $3 \cdot 10^{-2}$m benzolische Lösung von XVIa eine Halbwertszeit von ungefähr 24 Stunden und damit eine beträchtlich größere Stabilität als das vorangehend beschriebene Aroxyl.

Das EPR-Spektrum besteht aus einer einzigen Linie mit Andeutung einer Hyperfeinaufspaltung. Dieser Unterschied gegenüber dem zuvor beschriebenen Spektrum kann so gedeutet werden, daß der Phenylkern sich an der Mesomerie beteiligt, und dadurch die Zahl der Linien so sehr vervielfacht wird, daß sie infolge von Überlagerungen nicht mehr einzeln in Erscheinung treten können.

Diese größere Konjugationsmöglichkeit des Radikals XVIa gegenüber dem Aroxyl XVa kommt in der Formulierbarkeit zusätzlicher Grenzstrukturen zum Ausdruck:



XVIa

Für die obige Deutung spricht auch die größere Lebensdauer dieses Aroxyls gegenüber der des Radikals XVa, die auf der angedeuteten Mesomerieerhöhung beruhen dürfte.

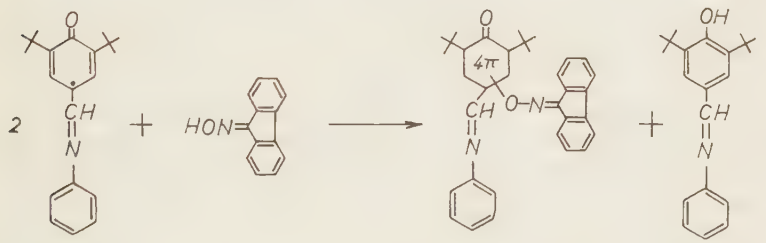
Eine endgültige Entscheidung über die Beteiligung des Phenylkerns an der Radikalmesomerie könnte bei Auflösbarkeit

der entsprechenden EPR-Spektren durch sukzessive Chlorierung oder Deuterierung des unsubstituierten Phenylkerns getroffen werden.

b.) Umsetzungen des Aroxyls XVIa

Bei der Reduktion des Aroxyls mit NaJ/Eisessig wird nach der Aufarbeitung nicht das Ausgangsphenol, sondern überraschenderweise der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd gefunden. Auf diese Tatsache wird auf S. 58 näher eingegangen.

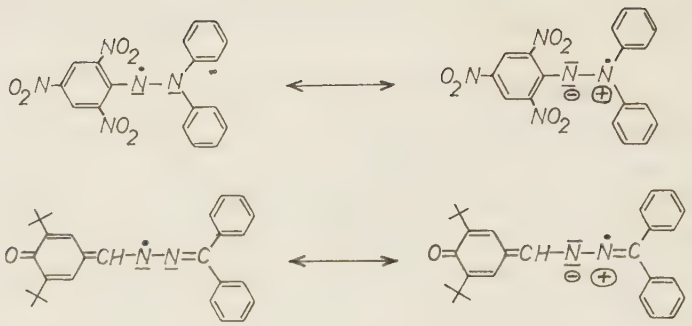
Bei der Umsetzung des Radikals mit Fluorenonoxim im Verhältnis 2:1 wird ein Oximäther erhalten, dem man auf Grund der analytischen Daten und des IR-Spektrums die Struktur einer echten chinoliden Verbindung (XXII) zuerteilen kann:



XXII

3.) Dehydrierung von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd-(diphenylmethylen-hydrazon) (XVII)

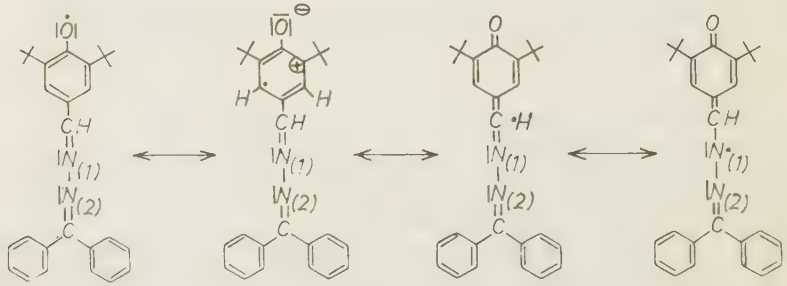
Bei dem durch Dehydrierung des Phenols XVII erhältlichen grünen Aroxyl XVIIa besteht die Möglichkeit, daß es sich um kein Sauerstoffradikal mehr, sondern ähnlich dem Goldschmidtschen Hydrazyl um ein mesomeres Stickstoffradikal handeln könnte. Ein Vergleich mit diesem drängt sich nämlich durch die Möglichkeit der Ausbildung ähnlicher mesomerer Grenzformeln auf[32b].



Die wahrscheinlichste Interpretation der im EPR-Spektrum erscheinenden 8 Linien ist indessen die, daß die erhaltene Aufspaltung durch Wechselwirkung des odd-Elektrons mit den Protonen an den m-C-Atomen, dem α-C-Atom sowie dem Stickstoffatom (1) zustande kommt.

Die daraus resultierenden 18 Linien treten wie bei dem Aroxyl XVa nicht mehr einzeln in Erscheinung, sondern durch die Kopplungsfaktoren bedingt, werden teilweise Überlagerungen von Linien erhalten, so daß es zu der erwähnten Linienzahl kommt.

In Analogie zu den in diesem Abschnitt genannten Aroxylen dürfte deshalb die Mesomerie auch dieses Radikals durch folgende Grenzformeln eines mesomeren



XVII a

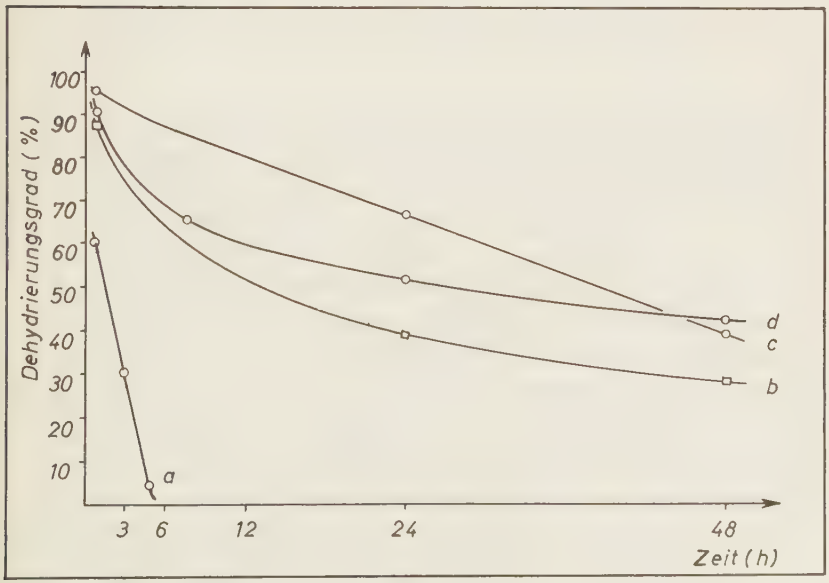
Sauerstoff-Kohlenstoff-Stickstoff-Radikals am zutreffendsten ausgedrückt werden.

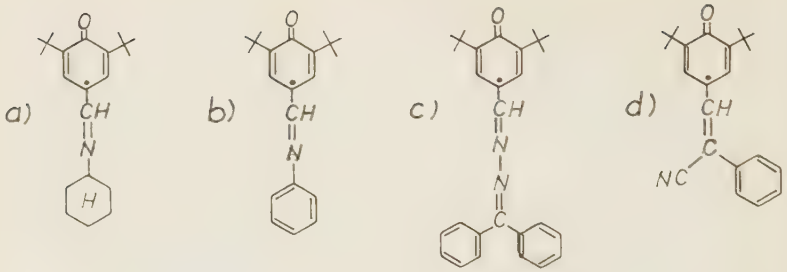
Die im Verhältnis zum sehr beständigen Goldschmidtschen Hydrazyl relativ geringe Lebensdauer dieses Aroxyls, das in $3 \cdot 10^{-2}$molaren Lösungen eine Halbwertszeit von ungefähr 2 Tagen besitzt, spricht ebenfalls gegen eine Gleichverteilung des ungepaarten Elektrons über beide Stickstoffatome, wie sie bei dem angeführten Hydrazyl nachgewiesen wurde.

4.) Stabilität der Radikale

Durch jodometrische Titration wird in ca. $3 \cdot 10^{-2}$molaren Lösungen die Abnahme des Radikalgehaltes verfolgt; Abb. 5 zeigt die Ergebnisse bei folgenden Aroxylen:

Abb. 5





XV a XVI a XVII a XII a

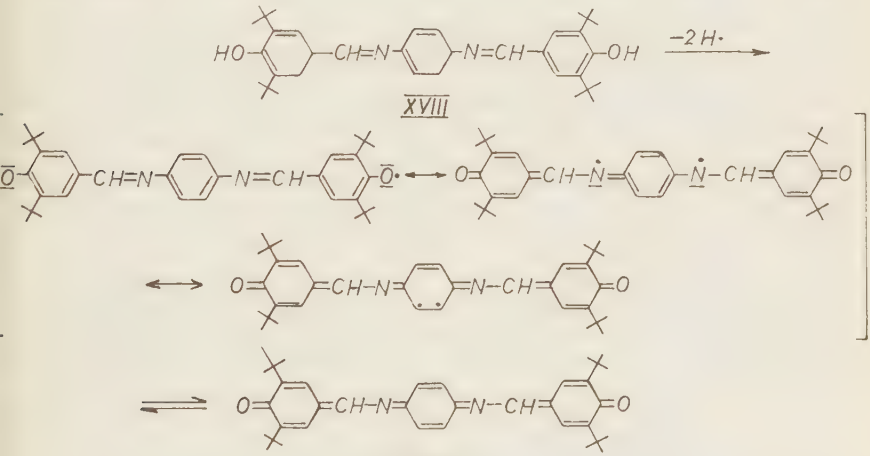
Während gemäß Abb. 5 die Halbwertszeiten der Aroxyle XVIa und XVIIa mit der des Aroxyls XIIa vergleichbar sind, ist die Zeit, bei welcher sich die Hälfte der Radikalmolekeln des Phenoxyls XVa zersetzt hat, viel geringer.

Diese kleinere Lebensdauer des cyclohexylsubstituierten Aroxyls könnte wenigstens teilweise auf eine schwächere Mesomeriestabilisierung mangels konjugationsfähiger Gruppen zurückgeführt werden. Ersetzt man nämlich die Cyclohexylgruppe durch den Phenylrest, so wird das Konjugationssystem vergrößert und mit dem Aroxyl XVIa auch ein bedeutend stabileres Radikal erhalten.

Die mit der Beständigkeit des Aroxyls XVIa und des ebenso phenylsubstituierten Äthylenphenoxyls XIIa vergleichbare Stabilität des Radikals XVIIa läßt auch auf eine große Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im zuletzt genannten Aroxyl schließen. Die so geforderte Beteiligung des weiteren Stickstoffatomes und beider Phenylkerne an der Mesomerie des Aroxyls XVIIa sollte eine weitere Aufspaltung der Linien im EPR-Spektrum ergeben. Es ist aber nun möglich, daß, bedingt durch die relativ große Linienbreite des Spektrums von XVIIa und das geringe Gewicht der anzunehmenden Strukturen, diese nicht mehr nachgewiesen werden können.

5.) Dehydrierung von N.N'-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl-methylen)-phenylendiamin-(1.4) (XVIII)

Bei der Dehydrierung von XVIII wird sofort eine tiefblaue Lösung erhalten, aus welcher eine grüne, kristalline Substanz isoliert werden kann. Nach den Aussagen des IR-Spektrums ist eine vollkommene, d.h. beiderseitige Dehydrierung eingetreten.



XVIII

XVIII a

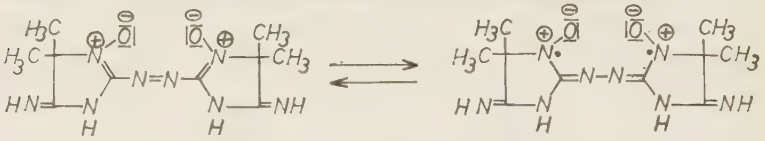
Unter Ausbildung einer Doppelbindung muß sich das zunächst entstehende Doppelradikal stabilisiert haben, d.h. es muß über die Stickstoffatome hinweg die Möglichkeit zu einem Ausgleich der ungepaarten Elektronen gegeben sein.

Wird das grüne Dehydrierungsprodukt im festen Zustand oder auch in benzolischer Lösung auf seinen Paramagnetismus untersucht, so erhält man überraschenderweise im EPR-Apparat ein Signal, welches aus einer Linie mit der Andeutung einer Hyperfeinaufspaltung besteht. Quantitative EPR-Untersuchungen einer $2 \cdot 10^{-3}$molaren Lösung ergeben einen Radikalgehalt von ca. 5%.

Da es sich bei vorliegendem Produkt um eine Verbindung mit gerader Gesamtelektronenzahl handelt, bei welcher keine voneinander unabhängigen π-Elektronenteilsysteme vorliegen, kann das Auftreten von Paramagnetismus nur durch eine Beteiligung

des Triplettzustandes zustande kommen[39]. Die Anregung des Triplettzustandes erfolgt in normalen Temperaturbereichen nur, wenn dieser energetisch wenig oberhalb des Singulettzustandes liegt, d.h. wenn die Energiedifferenz mit der Temperaturenergie kT vergleichbar wird. Das Gleichgewicht zwischen dem Singulett- und dem energiereicheren Triplettzustand ist temperaturabhängig, so daß auch ein temperaturabhängiges magnetisches Moment gefunden werden muß.

Bei der Verbindung XVIIIa wird nun zwar bei höheren Temperaturen auch ein etwas größerer Radikalgehalt gefunden. Da jedoch die Zunahme bei den verwendbaren Temperaturunterschieden zu gering ist, um definierte Aussagen machen zu können, muß dahingestellt bleiben, ob diese neue Verbindung in die Gruppe der von E.Müller[39] als "Biradikaletts" bezeichneten Verbindungen, für die beispielsweise das Porphyrindin[40]



Singulett Triplett

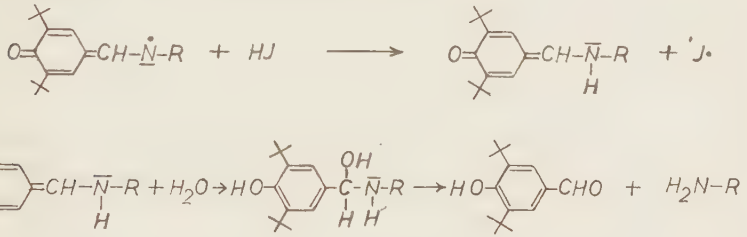
temperaturabhängiges Gleichgewicht

angeführt sei, eingeordnet werden darf. Möglicherweise beruhen die erhaltenen EPR-Signale jedoch auf radikalischen Zerfallsprodukten.

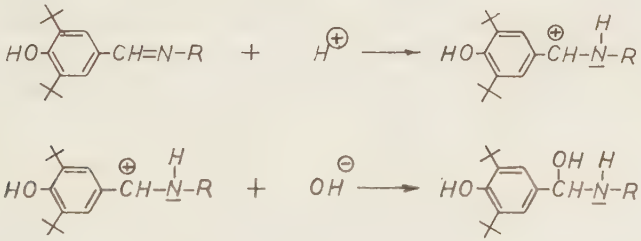
6.) Reaktion der N-substituierten 4-Iminomethyl-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyle mit Jodwasserstoff

Bei der Reduktion der Iminomethylphenoxyle XVa, XVIa, XVIIa und des Bis-chinonmethids XVIIIa mit Jodwasserstoff (aus NaJ und Eisessig) erhält man nicht die Ausgangsphenole zurück, sondern es wird in allen Fällen 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl benzaldehyd isoliert und im Spezialfalle beim Aroxyl XVIa Anilin durch Chlorkalkreaktion nachgewiesen.

Zur Erklärung dieser Tatsachen können folgende Reaktionsschritte postuliert werden:
Mit HJ reagieren die Aroxyle "aus der Stickstoffradikalformel heraus" unter Bildung eines Chinonmethidaminderivates, an welches unter saurer Katalyse Wasser angelagert wird. Das entstandene Aldehyd-Amin-Addukt zerfällt dann in 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und Amin:



Werden andererseits die benzolischen Lösungen der Ausgangsphenole mit Eisessig und nach einigen Minuten mit Wasser versetzt, so erfolgt schon dabei eine Aufspaltung der C=N-Bindung, die folgendermaßen verlaufen wird:



Dieses letztere Produkt zerfällt wie oben in Aldehyd und Amin.

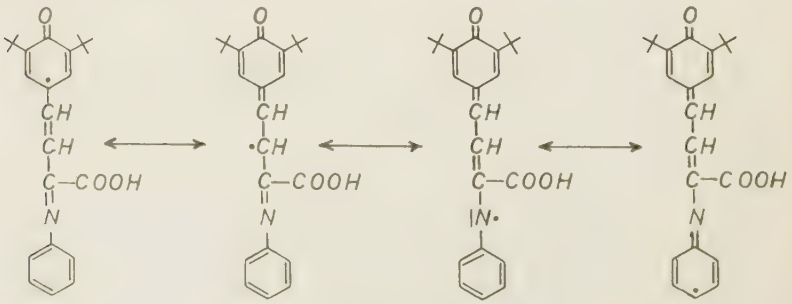
Es läßt sich somit nicht entscheiden, ob die Reduktion aus der "Stickstoffradikalformel" heraus verläuft. Wahrscheinlich entsteht wie bei den bisher untersuchten Aroxylen aus der "Sauerstoffradikalformel" das Ausgangsphenol, welches dann sekundär weiterreagiert.

D.) Dehydrierung von substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-butadien-analogen

Aus den bisherigen Untersuchungen ist hervorgegangen, daß eine C=C- und eine C=N-Doppelbindung in der Lage sind, an einer Mesomerie im Radikal teilzunehmen. Es stellte sich die Frage, ob bei einer Erweiterung dieser Doppelbindung auf zwei oder mehrere konjugierte Doppelbindungen das freie Elektron ebenfalls eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem Doppelbindungssystem besitzt und inwieweit diese Mesomeriebeteiligung noch nachzuweisen ist.

Durch Dehydrierung des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd-(diphenylmethylen-hydrazons) (XVII) wird ein Phenoxyl mit zwei C=N-Doppelbindungen erhalten, und es schien sich die Möglichkeit zu bieten, dieses Problem zu untersuchen. Aus den aufgenommenen EPR-Spektren kann jedoch mit Sicherheit nur die Beteiligung einer C=N-Doppelbindung nachgewiesen werden.

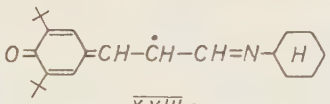
Bei der Dehydrierung der 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-phenylimino-buten-(3)-säure entsteht ein Radikal, dessen EPR-Spektrum aus einer Linie mit der Andeutung einer Hyperfeinaufspaltung besteht. Man kann nun annehmen, daß sich bei diesem Aroxyl neben der C=C- die C=N-Doppelbindung und möglicherweise auch der unsubstituierte Phenylkern an der Radikalmesomerie beteiligen:



VIII a

Ähnlich wie bei dem Aroxyl XVIa würde sich nämlich daraus eine so große Zahl von Linien ergeben, daß sie einzeln nicht mehr erkennbar sind. Die Beteiligung nur einer Doppelbindung an der Mesomerie hätte nach den bisherigen Erfahrungen sicher ein EPR-Spektrum mit einer auflösbaren Hyperfeinaufspaltung zur Folge.

Als weiteres Aroxyl mit zwei konjugierten Doppelbindungen wurde ein System gewählt, in welchem durch Ersatz des konjugationsfähigen Phenylrestes durch eine Cyclohexylgruppe ein einfacheres EPR-Spektrum zu erwarten ist. Aus 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd und Cyclohexylamin ist mit dem N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldimin (XXIII) ein Phenol zugänglich, das bei der Dehydrierung ein Radikal (XXIIIa)



XXIIIa

ergibt, dessen EPR-Spektrum in mindestens 12 Linien aufgespalten ist. Da sich jedoch die Intensitätsverhältnisse der auftretenden Linien (wahrscheinlich infolge von Zersetzungsradikalen) rasch verändern, ist es auch in diesem Falle nicht möglich, eindeutige Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons in einem Aroxylsystem mit zwei konjugierten Doppelbindungen in 4-Stellung zu machen.

E.) Bildung und Dehydrierung von substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-methoxy-phenyl)-äthylenen

Die 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureester können auf Grund ihrer Konstitution als Modellsubstanzen für die von K.Freudenberg verwendeten Ligninbausteine dienen. Es gelingt bei ihnen nicht nur eine primäre Aroxylbildung experimentell nachzuweisen, sondern es kann auch eine Stabilisierung dieser Aroxyle über Allylradikale unter Bildung stabiler dimerer Chinonmethide festgestellt werden. K.Freudenberg wies bei der Dehydrierung seiner ungesättigten Phenole ebenfalls

dimere, wenn auch C-O-verknüpfte Chinonmethide nach[41]. Der von Freudenberg dehydrierte Sinapinalkohol z.B. stabilisiert sich über ein postuliertes Chinonmethid zu Syringaresinol[42]. Diese Reaktion unterbleibt jedoch, wenn eine Carbalkoxygruppe anstelle einer primären Alkoholgruppe vorhanden ist.

1.) Bildung und Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-methoxy-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XXIV)

Da die am 3.5-Di-tert.-butyl-4-(2-cyan-2-phenyl-äthylenyl)-phenoxyl gemachten Beobachtungen eine günstige Wirkung der am doppelt gebundenen ß-C-Atom stehenden Cyan- und Phenylgruppen auf die Stabilität des Radikals erkennen lassen, wurde versucht, ein den Ligninbausteinen näher stehendes Phenol mit entsprechender Äthylengruppierung zu synthetisieren.

Durch Kondensation von Syringaaldehyd mit Benzylcyanid entsteht ein Phenol, welches in Benzol mit $K_3Fe(CN)_6$ zu einer grünen Lösung dehydriert werden kann. Mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzmethode ist es möglich, in diesen grünen Lösungen, welche nach ca. 30 Minuten verblassen, ein Radikal nachzuweisen. Sein EPR-Spektrum besteht aus einer breiten Linie mit einer ausgeprägten Feinstruktur.

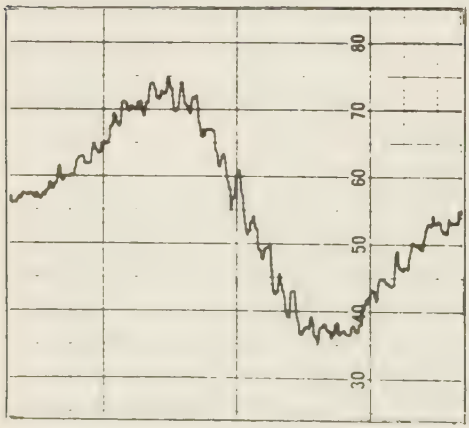
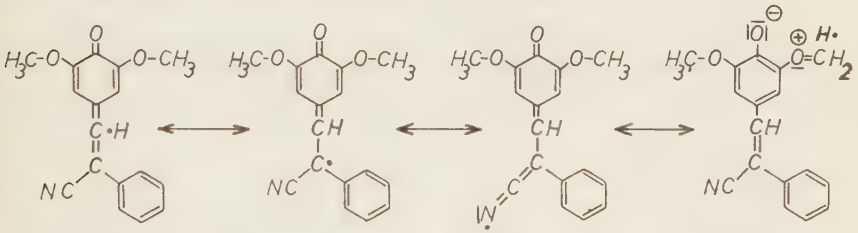


Abb. 6 EPR-Spektrum des Aroxyls XXIVa

Da keine vollständige Auflösung dieses Spektrums zu erreichen ist, lassen sich vorerst keine definierten Aussagen über die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Einzelelektrons machen. Aus der vergleichenden EPR-Spektroskopie ergibt sich aber, daß die o-ständigen Methoxygruppen mit dem Einzelelektron in Wechselwirkung treten:



XXIVa

Mit diesem geglückten Nachweis eines Radikals ohne raumerfüllende Reste in den o-Stellungen zum Oxylsauerstoff schien die Möglichkeit gegeben, auch weitere methoxy-substituierte Aroxyle synthetisieren zu können.

2.) Dehydrierung des Sinapinsäureäthylesters

Wird der stabilisierende Einfluß der Cyan- und Phenylgruppen durch Einführung einer Carbalkoxygruppe am ß-C-Atom aufgegeben, geht man also zu dem in der Literatur[43] beschriebenen Sinapinsäureäthylester über, so ist das durch Dehydrierung entstehende Aroxyl in der Tat überraschend gut nachweisbar.

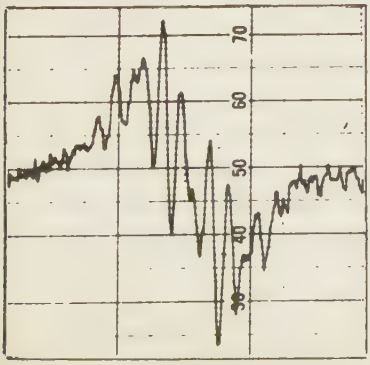
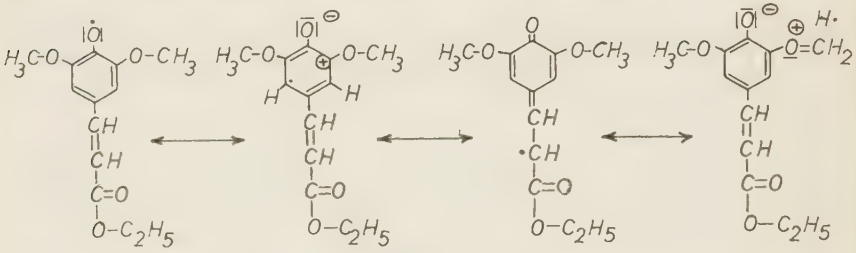


Abb. 7 EPR-Spektrum des Aroxyls aus dem Sinapinsäureäthylester

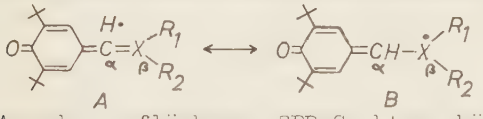
Im EPR-Spektrum treten mindestens 11 Linien auf, welche wie bei den tert. butylierten Hydroxyzimtsäureesterradikalen interpretiert werden können. Aus den auftretenden Intensitätsverhältnissen ergibt sich, daß wieder die Methoxygruppen an der Radikalmesomerie beteiligt sein müssen, so daß u.a. mit folgenden mesomeren Grenzformeln gerechnet werden darf:



Mit diesem Nachweis von Radikalen, welche den von K.Freudenberg postulierten Aroxylen sehr nahe stehen, ist die Möglichkeit, die Existenz radikalischer Zwischenprodukte auch direkt bei der Ligninbildung nachweisen zu können, nicht nur in greifbare Nähe gerückt, sondern es kann dort auch mit großer Sicherheit das Auftreten von Radikalen angenommen werden. Damit findet die Anschauung K.Freudenbergs eine weitere experimentelle Stütze.

V.) Schlußfolgerungen

Die EPR-Spektren zahlreicher Aroxyle mit 4-ständigen C=C- bzw. C=N-Doppelbindungen lassen sich nur deuten, wenn man eine gewisse Aufenthaltswahrscheinlichkeit des freien Elektrons an den Atomen des Doppelbindungssystems annimmt. Am α-C-Atom ist diese Aufenthaltswahrscheinlichkeit durch eine "radikalische Hyperkonjugation" (A), am ß-C-Atom und N-Atom durch klassische Formulierungen (B) beschreibbar:



X_{β} = C oder N

z.B. R_1 = -H, R_2 = -CHO

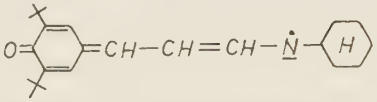
Aus den auflösbaren EPR-Spektren können Aussagen über die Spindichte des freien Elektrons an bestimmten Atomen im Molekel gemacht werden. So ergibt sich bei den ß-monosubstituierten Äthylenphenoxylen eine relativ hohe freie Elektronendichte am ß-C-Atom. In Einklang damit steht die Dimerisierung dieser Aroxyle "aus der Allylradikalformel". Man darf nämlich erwarten, daß die Reaktion an dem C-Atom erfolgt, welches schon im Grundzustand eine hohe Elektronendichte besitzt.

Bei den untersuchten Phenoxylen mit zwei konjugierten Doppelbindungen wird keine vollständige Auflösung der EPR-Spektren erreicht. Es kann jedoch mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß eine Beteiligung beider Doppelbindungen an der Radikalmesomerie vorliegt. In diesem Falle können sie als Modellsubstanzen für die anzunehmende erste Zwischenstufe bei der radikalischen Butadienpolymerisation dienen.

$$R-CH_2-CH=CH-\dot{C}H_2$$

Während durch Reaktion eines Startradikals (R·) mit einem Butadienmolekel ein instabiles mesomeres Radikal entstehen dürfte, ist in dem hier beschriebenen Fall des Phenolderivates ein System gewählt worden, welcnem leicht ein Elektron

entzogen werden kann. Es wird so

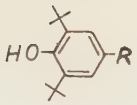


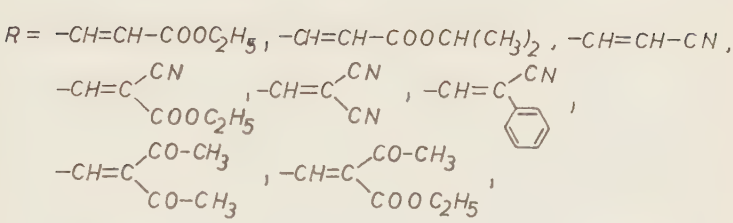
eine analoge mesomere Verbindung mit einem weitgehend delokalisierten Einzelelektron erhalten.

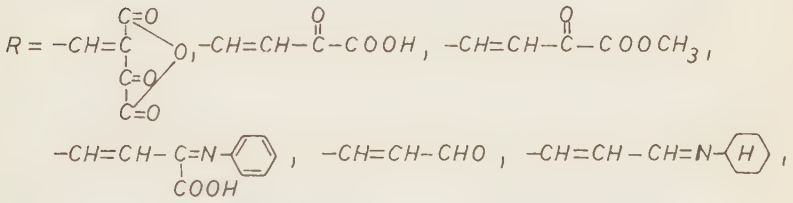
Eine ausgedehntere Untersuchung substituierter Butadienphenoxyle, die offenbar aber recht schwer zugänglich sind, dürfte bei der Auflösbarkeit der entsprechenden EPR-Spektren sicher auch genauere Aussagen über die Mesomeriebeteiligung des Einzelelektrons erlauben.

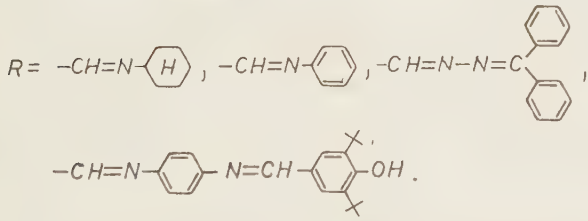
VI.) Zusammenfassung

Durch Knoevenagel-Kondensation des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyds mit methylenaktiven Substanzen wurden die unter A.) aufgeführten Phenole hergestellt. Die Umsetzung dieses Aldehyds mit dem Pyridiniumsalz des Oxymaleinsäureanhydrids in saurem Medium ergibt ferner das erste Produkt der Gruppe B.), aus dem die darunterstehenden Verbindungen zugänglich sind. Die stickstoffhaltigen Derivate der Reihe C.) wurden durch Kondensation mit den entsprechenden Aminen erhalten. Weiter wird ein aus dem Syringaaldehyd zugängliches Phenol, das 1-(4-Hydroxy-3.5-di-methoxy-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen beschrieben.

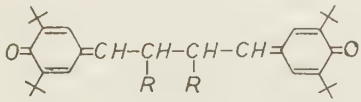


A) R = 

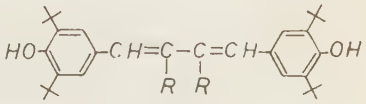
B) R = 

C) R = 

Bei der Dehydrierung dieser Phenole entstehen in allen Fällen nachweisbare Aroxyle, aus deren EPR-Spektren sich die Beteiligung einer, mit einiger Wahrscheinlichkeit auch zweier konjugierter Doppelbindungen an der Radikalmesomerie ergibt. Die monosubstituierten Äthylenphenoxyle dimerisieren "über Allylradikalgrenzstrukturen" zu Chinonmethiden (*D*), welche sich unter dem Einfluß bestimmter Gruppen (-CN, -CHO) zu Bisphenolen umlagern können (E).

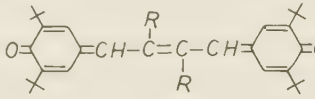
D) 

R = $-COOC_2H_5$, $-COOCH(CH_3)_2$

E) 

R = -CN, -CHO

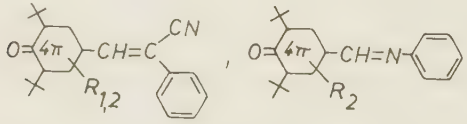
Die aufgefundene Umlagerung, bei welcher ein Proton vom ß-C-Atom zum Chinonsauerstoffatom wandern muß, kann auf die Einwirkung mesomerer und induktiver Faktoren der ß-ständigen Substituenten zurückgeführt werden. Die erhaltenen Bisphenole werden ihrerseits zu Chinonmethiden dehydriert (*F*), welche sich im Gegensatz zu den unter (*D*) aufgeführten durch das Vorhandensein konjugierter Systeme auszeichnen, was sich nicht zuletzt in ihrer tiefen Farbigkeit ausdrückt. (Cis-trans-Isomere wurden dabei nicht erhalten).

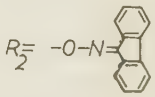
F)  R=-CN, -CHO

Die Chinonmethide können zu Bisphenolen hydriert werden, aus denen durch Dehydrierung wieder die Ausgangschinonmethide zugänglich sind.

Die ß.ß-disubstituierten Äthylenphenoxyle sind infolge der größeren sterischen Hinderung des ß-C-Atoms und eines erweiterten Konjugationssystemes stabiler als die ß-monosubstituierten Aroxyle. Durch geeignete Substitution gelingt es auch, stabile Phenoxyle mit einer C=C-Doppelbindung in Substanz darzustellen. Wie die teilweise ebenfalls stabilen substituierten Iminomethylphenoxyle reagieren diese Radikale wahrscheinlich aus "Ketomethylgrenzformeln" zu chinoliden Verbindungen (*G*).

R_1= -Br, -O-CH_3

G) 

R_2= 

Sowohl bei ß.ß-disubstituierten als auch bei ß-monosubstituierten o-Dimethoxy-äthylen-phenoxylen ist es gelungen, die Radikalnatur exakt nachzuweisen. Da diese Aroxyle den von K.Freudenberg postulierten Radikalen sehr nahe kommen, dürften die in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse als eine wesentliche Stütze der Freudenbergschen Vorstellungen zur Biosynthese des Lignins angesehen werden.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten mit Radikalen werden unter hochgereinigtem Stickstoff durchgeführt[44]. Für die EPR-Untersuchungen wurden die Lösungsmittel sauerstofffrei gemacht. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf die Reinprodukte. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

I.) Darstellung der Phenole

A.) Darstellung und Eigenschaften von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen

1.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd

Nach den Angaben der Literatur[20] erhält man den Aldehyd durch Oxydation von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-1-methyl-benzol mit Brom in 92%iger Ausbeute.
Schmp.: 184-186° (Lit. 189°)

2.) Malonsäuremonoäthylester

Malonsäuremonoäthylester wird nach einer von Freudenberg verbesserten Vorschrift[45] durch partielle Verseifung des Malonsäurediäthylesters in 55%iger Ausbeute als farbloses Öl erhalten. $Sdp._{0,4}$ = 110-112°. (Literatur: Ausb. 61-67%; $Sdp._{0,4}$ = 112-114°)

3.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureäthylester (I)

31 g (235 mMol) Malonsäuremonoäthylester werden mit 20 g (86 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd in 30 ccm Pyridin und 1,7 ccm Piperidin 6 Stunden auf 100° erhitzt.

Nach dem Erkalten wird in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird zur Beseitigung nicht umgesetzten Aldehyds kurz mit 50 ccm 2n Natronlauge erhitzt. Beim Umlösen mit Äthanol fällt der Ester in farblosen Kristallen vom Schmp. 147-148° an.
Ausbeute: 13,3 g (51% d.Th.)

$C_{19}H_{28}O_3$ (304,4)

Ber C 74,96 H 9,27
Gef C 74,79 H 8,99
4,707 mg geben 12,900 mg CO_2; 3,780 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 296.

153,7 mg geben in 10,5 g Benzol $\Delta t = 0,252°$

4.) Malonsäuremonoisopropylester

25 g (130 mMol) Malonsäurediisopropylester aus Malonsäure und Isopropylalkohol werden in 100 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 7,5 g (0,13 Mol) KOH in absol. Äthanol versetzt. Nach der wie bei dem Äthylester durchgeführten Aufarbeitung erhält man 17 g (87% d.Th.) Malonsäureisopropylester als farblose Flüssigkeit.

5.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureisopropylester (II)

Analog zur Darstellung von I werden aus 13 g (55 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und 17 g (130 mMol) Malonsäuremonoisopropylester 5,5 g (32% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 142-144° erhalten (aus Petroläther).

$C_{20}H_{30}O_3$ (318,4)

Ber C 75,43 H 9,50
Gef C 75,18 H 9,45
5,345 mg geben 14,720 mg CO_2; 4,510 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 316.

162,8 mg geben in 10,7 g Benzol $\Delta t = 0,246°$

6.) Cyanessigsäure

Cyanessigsäure erhält man nach einer Vorschrift von H.Henecka[46] durch Verseifung von Cyanessigsäureäthylester mit Natronlauge.

7.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitril (III)

2 g (8,5 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd erhitzt man mit 2,1 g (25 mMol) Cyanessigsäure in 16 ccm absol. Pyridin mit 5 Tropfen Piperidin 8 Stdn. auf 50°. Unter Rühren und Eiskühlung wird dann in verd. Salzsäure gegossen und das sich abscheidende Produkt dreimal mit Petroläther (50-70°) umgelöst. Man erhält III in gelblichen Kristallen vom Schmp. 113-114°.
Ausbeute: 1,1 g (50% d.Th.)

$C_{17}H_{23}NO$ (257,4)

Ber	C	79,32	H	9,01	N 5,44
Gef	C	79,48	H	9,00	N 5,69

5,113 mg geben 14,890 mg CO_2; 4,110 mg H_2O
2,998 mg geben 0,156 ccm N (28°/733 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 263.

209,0 mg geben in 10,4 g Benzol $\Delta t = 0,390°$

8.) Pyridiniumsalz des Oxymaleinsäureanhydrids[22]

50 g (230 mMol) Di-acetyl-weinsäureanhydrid werden unter Kühlung in 100 ccm wasserfreiem Pyridin gelöst. Sobald sich die Lösung nach grün verfärbt, gibt man 30 ccm Eisessig hinzu. Entgegen der Literaturvorschrift wird nicht auf dem Wasserbad erwärmt, sondern auf 0° abgekühlt. Man isoliert so nach dem Absaugen des entstehenden Niederschlages ein fast farbloses Produkt.
Ausbeute: 26 g (58% d.Th.) Literatur: 50% d.Th.

9.) 2-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl-1-methylen)-3-oxo-butandisäureanhydrid (V)

Durch eine Mischung von 500 ccm Eisessig und 25 ccm Acetanhydrid wird zunächst kurz unterhalb der Siedetemperatur des Gemisches 15 Minuten HCl-Gas geleitet. Unter fortwährendem Einleiten von HCl-Gas kühlt man auf Zimmertemperatur ab und bricht nach einer Std. die HCl-Zufuhr ab. Unter Rühren gibt man 24 g (136 mMol) Pyridiniumsalz des Oxymaleinsäureanhydrids und 10 g (42,8 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butylbenzaldehyd zu. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur fällt ein gelbes Kondensationsprodukt aus, welches aus Petroläther (50-70°) umkristallisiert, einen Schmp. von 224° bis 225° hat.
Ausbeute: 13,5 g (96% d.Th.) Rohprodukt von V

$C_{19}H_{22}O_5$ (330,4)

Ber C	69,07	H	6,71
Gef C	69,23	H	7,01

4,169 mg geben 10,575 mg CO_2; 2,610 mg H_2O

10.) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-oxo-buten-(3)-säure (VI)

In 40 ccm 1n NaOH löst man 4,5 g (13,6 mMol) V und neutralisiert mit verd. HCl. Der ausfallende Niederschlag wird in Äther aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Äthers isoliert man ein farbloses Produkt, welches nach dem Umlösen mit Eisessig bei 136-139° unter Zers. schmilzt.
Ausbeute: 3,4 g VI (82% d.Th.)

$C_{18}H_{24}O_4$ (304,4)

Ber C	71,02	H	7,95
Gef C	71,00	H	7,79

4,384 mg geben 11,405 mg CO_2; 3,050 mg H_2O

11.) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-oxo-buten-(3)-säuremethylester (VII)

6 g (1,97 mMol) VI werden portionsweise zu 10 ccm einer ätherischen Diazomethanlösung (0,65m) unter Kühlung gegeben. Gegen Ende der Reaktion fällt der gelbe Methylester VII vom Schmp. 161-162° aus. (0,35 g)
Aus der Mutterlauge lassen sich weitere 0,2 g Rohprodukt isolieren. Gesamtausbeute an VII 0,55 g (88% d.Th.)

$C_{19}H_{26}O_4$ (318,4)

Ber C 71,67 H 8,23
Gef C 71,74 H 8,17
4,478 mg geben 11,770 mg CO_2; 3,270 mg H_2O

12.) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-phenylimino-buten-(3)-säure-(1) (VIII)

1,5 g (4,9 mMol) VI werden mit 0,5 g (45,4 mMol) über Zinkstaub destillierten Anilins in 30 ccm Äthanol 45 Minuten auf 80° erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Anil VIII in Form farbloser Blättchen ab, welche unter Gasentwicklung von 162-163° schmelzen.
Ausbeute: 1,3 g (69,5% d.Th.)

$C_{24}H_{29}NO_3$ (379,5)

Ber C 75,96 H 7,70 N 3,69
Gef C 75,84 H 7,58 N 3,81
5,046 mg geben 14,020 mg CO_2; 3,420 mg H_2O
3,938 mg geben 0,140 ccm N (27°/717 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 353

102,2 mg geben in 10,4 g Benzol $\Delta t = 0,141°$

13.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd (IV)

1,3 g (3,43 mMol) 4-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-phenylimino-buten-(3)-säure-(1) (VIII) erhitzt man in 10 ccm Chinolin bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf 160-170°. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 100 ccm 2n H_2SO_4 gegeben und mit Wasserdampf destilliert. Der übergehende Aldehyd IV schmilzt bei 116-117° nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (50-70°).

Ausbeute: 0,56 g (63% d.Th.)

IR-Spektrum (KBr): OH-3400 cm^{-1}

$C_{17}H_{24}O_2$ (260,4)

Ber C 78,42 H 9,29
Gef C 78,24 H 9,38
4,427 mg geben 12,690 mg CO_2; 3,710 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 243

95,4 mg geben in 10,09 g Benzol $\Delta t = 0,184°$

14.) 3-[4-Oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-1-benzoyloxy-propylen-(1) (IX)

0,1 g (0,38 mMol) Aldehyd IV werden in 50 ccm 2n Natronlauge gelöst und unter Zugabe von 2 ccm Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mehrmals aus Petroläther (50-70°) zu gelben Nadeln vom Schmp. 168-169° umgelöst.

Ausbeute: 0,11 g (79% d.Th.)

IR-Spektrum: Estercarbonyl-1735 cm^{-1}, Chinonmethidbande-1595 cm^{-1}

$C_{24}H_{28}O_3$ (364,5)

Ber C 79,09 H 7,74
Gef C 78,66 H 8,15
C 79,68 H 7,97
2,376 mg geben 6,850 mg CO_2; 1,730 mg H_2O
2,346 mg geben 6,85 mg CO_2; 1,67 mg H_2O

B.) Darstellung und Eigenschaften von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen

1.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-carbäthoxy-äthylen (X)

2,7 g (11,5 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd werden mit 2,7 g (24 mMol) Cyanessigsäureäthylester in 10 ccm wasserfreiem Pyridin mit 5 Tropfen Piperidin 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Dann wird in verd. Salzsäure gegeben, mit Äther extrahiert und der Äther nebst überschüssigem Cyanessigsäureester i.Vak. abgezogen. Der Rückstand wird in Benzol aufgenommen und an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Zweimaliges Umfällen aus Äthanol liefert 1,5 g (40% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 96-98°.

$C_{20}H_{27}NO_3$ (329,4)

Ber	C	72,92	H	8,26	N 4,25
Gef	C	73,03	H	8,18	N 3,97

5,198 mg geben 13,915 mg CO_2; 3,800 mg H_2O
3,275 mg geben 0,120 ccm N (26°/721 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 314.

153,1 mg geben in 11,2 g Benzol $\Delta t = 0,222°$

2.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-cyan-äthylen (XI)

5 g (21,4 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd erhitzt man mit 10 g (0,15 Mol) Malonsäuredinitril und 10 Tropfen Piperidin 20 Stdn. auf 40°. Das Reaktionsgemisch wird unter Kühlung in verd. Salzsäure eingetragen und nach Aufnehmen in Benzol durch eine Säule von neutralem Al_2O_3 gegeben. Aus Petroläther (50-70°) werden farblose Nadeln vom Schmp. 131-132° erhalten.
Ausbeute: 4,5 g (75% d.Th.)

$C_{18}H_{22}N_2O$ (282,4)

Ber C 76,56 H 7,85 N 9,92
Gef C 76,91 H 7,81 N 9,93
4,357 mg geben 12,280 mg CO_2; 3,040 mg H_2O
3,135 mg geben 0,287 ccm N (27°/724 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 284.
149,1 mg geben in 10,7 g Benzol $\Delta t = 0{,}251°$

3.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XII)

9,4 g (42 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd werden mit 23,4 g (200 mMol) Benzylcyanid und 1 ccm Piperidin 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Überschüssiges Benzylcyanid wird im Hochvakuum bei 120° abgezogen. Den braunen Rückstand extrahiert man mit Petroläther (30-50°) und chromatographiert die Lösung an einer Säule aus neutralem Al_2O_3. Nach dem Abdunsten des Eluats wird aus Petroläther (50-70°) umgelöst: 9,2 g (69% d.Th.) gelbbraune Kristalle von XII; Schmp. 96-97°.

$C_{23}H_{27}NO$ (333,4)

Ber C 82,84 H 8,17 N 4,20
Gef C 83,14 H 8,49 N 4,23
5,170 mg geben 15,750 mg CO_2; 3,920 mg H_2O
4,088 mg geben 0,160 ccm N (28°/724 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 329.

128,9 mg geben in 10,1 g Benzol $\Delta t = 0{,}198°$

4.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.2-di-acetyl-äthylen (XIII)

2 g (8,5 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd werden mit 6 g (60 mMol) Acetylaceton in 20 ccm absolutem Pyridin und einigen Tropfen Piperidin 5 Stdn. auf 50° erhitzt. Das Reaktionsgemisch rührt man in kalte verd. Salz-

säure ein und fällt das abgeschiedene Phenol XIII dreimal aus Petroläther (50-70°) um. Schmp. 120-122 °.
Ausbeute: 0,92 g (34% d.Th.)

$C_{20}H_{28}O_3$ (316,4)

Ber C 75,92 H 8,92
Gef C 75,89 H 8,85
5,045 mg geben 14,025 mg CO_2; 3,990 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 243.

107,7 mg geben in 10,28 g Benzol $\Delta t = 0{,}220^\circ$

5.) 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-carbäthoxy-2-acetyl-äthylen (XIV)

2g (8,5 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und 4 g (31 mMol) Acetessigsäureäthylester erhitzt man in 20 ccm absol. Pyridin und 2-3 Tropfen Piperidin 2 Stdn. auf 50°. Bei der Aufarbeitung nach 4.) gewinnt man farblose Kristalle XIV vom Schmp. 100-103°.
Ausbeute: 0,8 g (27% d.Th.)

$C_{21}H_{30}O_4$ (346,5)

Ber C 72,79 H 8,73
Gef C 72,95 H 8,62
4,805 mg geben 12,840 mg CO_2; 3,700 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 363

151,0 mg geben in 10,1 g Benzol $\Delta t = 0{,}210^\circ$

C.) Darstellung und Eigenschaften von N-substituierten 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldiminen

1.) N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XV)

0,5 g (2,14 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und 0,35 g (3,54 mMol) frisch dest. Cyclohexylamin werden in 20 ccm Äthanol unter Zugabe von 1 Tropfen konz. Salzsäure 10 Stdn. auf 80° erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Petroläther (50-70°) umgelöst, wobei 0,4 g (59% d.Th.) gelbliche Kristalle vom Schmp. 95-96° anfallen.

$C_{21}H_{33}NO$ (315,5)

Ber C	79,94	H	10,54	N	4,44
Gef C	80,30	H	11,03	N	4,16

4,913 mg geben 14,455 mg CO_2; 4,840 mg H_2O
4,230 mg geben 0,157 ccm N (27°/748 Torr)

2.) N-Phenyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XVI)

2 g (8,5 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd erhitzt man mit 4 g (43 mMol) über Zinkstaub dest. Anilin in 50 ccm Äthanol 12 Stdn. am Rückfluß. Anschließend wird das Lösungsmittel i.Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Petroläther (50-70°) umgefällt. Man erhält XVI in gelblichen Kristallen vom Schmp. 99-101°.
Ausbeute: 1,9 g (72% d.Th.)

$C_{21}H_{27}NO$ (309,4)

Ber C	81,51	H	8,80	N	4,53
Gef C	81,63	H	8,68	N	4,79

4,668 mg geben 13,960 mg CO_2; 3,610 mg H_2O
3,027 mg geben 0,134 ccm N (28°/725 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 326.

175,9 mg geben in 10,0 g Benzol $\Delta t = 0,275°$

3.) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd-(diphenylmethylen-hydrazon) (XVII)

1 g (4,28 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd, 0,8 g (4,1 mMol) Benzophenonhydrazon+) und 70 ccm Äthanol erhitzt man 12 Stdn. am Rückfluß. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand, der nach dem Umlösen aus Petroläther (50-70°) gelbliche Kristalle vom Schmp. 122-123° ergibt.

Ausbeute: 1,5 g (89% d.Th. XVIII bezogen auf Benzophenonhydrazon)

$C_{28}H_{32}N_2O$ (412,6)

Ber C 81,51 H 7,82 N 6,79
Gef C 81,76 H 7,86 N 6,50
4,887 mg geben 14,640 mg CO_2; 3,430 mg H_2O
3,038 mg geben 0,181 ccm N (28°/731 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 423.

228,6 mg geben in 10,0 g Benzol $\Delta t = 0,276°$

4.) N.N'-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl -methylen)-phenylendiamin-(1.4) (XVIII)

0,21 g (1.95 mMol) p-Phenylendiamin werden mit 0,94 g (4 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd in 40 ccm Äthanol 6 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung ergeben sich dunkel glänzende Kristalle vom Schmp. 246° bis 249°.

Ausbeute: 0,85 g (77% d.Th.)

$C_{36}H_{48}N_2O_2$ (540,8)

Ber C 79,95 H 8,95 N 5,18
Gef C 79,85 H 9,00 N 5,25
4,791 mg geben 14,020 mg CO_2; 3,850 mg H_2O
3,038 mg geben 0,152 ccm N (28°/704 Torr)

+) Benzophenonhydrazon wurde durch Erhitzen (130°) von Benzophenon und wasserfreiem Hydrazin im Autoklaven hergestellt.

II.) Dehydrierung der Phenole

A.) Dehydrierung von 2-substituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl-äthylenen

1.) Darstellung der 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-butan-dicarbonsäureester-(2.3) (Ib,IIb)

a.) durch Dehydrierung der 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäureester I und II mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung

1-20 mMol Ester I und II werden unter Stickstoff in 50 ccm absol. Benzol gelöst und 15 Minuten mit einer Lösung aus 20 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 8 g Natriumhydroxid in 50 ccm sauerstofffreiem Wasser geschüttelt. Die organische Phase färbt sich vorübergehend grünlich und wird dann gelb. Nach dem Abtrennen wäscht man mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Benzol ab. Den Rückstand kristallisiert man aus Petroläther (50-70°) um.

Tabelle 1

Ester	Summen-Formel (Mol.-Gew.ber.)	Ausb.	Schmp.	Mol.-Gew.+ ber. gef.	C ber. gef.	H ber. gef.
Äthyl (Ib)	$C_{38}H_{54}O_6$ (606,8)	64%	165-167°	584	75,22 75,42++	8,98 9,03++
Isopropyl (IIb)	$C_{40}H_{58}O_6$ (634,8)	71%	158-161°	608	75,67 75,47+++	9,21 8,93+++

\+ nach Beckmann in Benzol

++ 5,022 mg geben 13,875 mg CO_2; 4,050 mg H_2O

+++ 4,802 mg geben 13,280 mg CO_2; 3,830 mg H_2O

b.) durch Dehydrierung von I mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

Zu einer benzolischen Lösung von 200 mg I tropft man unter Stickstoff solange eine benzolische Lösung von 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl, bis die blaue Radikalfarbe nicht mehr entfärbt wird. Die Umsetzung ist bei einem Molverhältnis 1:1 beendet. Nach dem Abziehen des Benzols hinterbleibt ein gelber Rückstand, welcher aus Petroläther (50-70°) umkristallisiert wird: 150 mg (75% d.Th.) gelbe Kristalle vom Schmp. 165-167°. Der Mischschmelzpunkt mit einem nach a.) hergestellten Präparat ergibt keine Depression.
Daneben läßt sich 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol isolieren.

2.) Darstellung des 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-butan-dicarbonsäureäthylesters-(2.3) (Ic)

0,6 g (0,98 mMol) Ib werden mit Wasserstoff/Platin in 40 ccm absol. Dioxan hydriert. Nach zwei Tagen ist die Wasserstoffaufnahme (2 Mol) unter Entfärbung der Lösungen beendet. Es wird abfiltriert und Wasser zugesetzt. Das anfallende Rohprodukt wird aus Äthanol zu farblosen Kristallen vom Schmp. 151-153° umkristallisiert.
Ausbeute: 0,3 g (49% d.Th.)

IR-Spektrum (CCl_4): OH-3660 cm^{-1}, Ester-1730 cm^{-1}

$C_{38}H_{58}O_6$ (610,8)

Ber C 74,72 H 9,57
Gef C 74,55 H 9,27
4,890 mg geben 13,360 mg CO_2; 4,050 H_2O

Mol.-Gew. (nach Rast in Campher) 588.

19,7 mg geben in 99,1 mg Campher $\Delta t = 13,5°$

Zerewitinoff-Bestimmung: 181,8 mg geben (in Anisol) 15,2 ccm CH_4 bei 741,5 Torr und 20°, das sind unter Normalbedingungen 13,8 ccm. Ber. für 2 aktive Wasserstoffe: 13,3 ccm.

3.) Dehydrierung von Ic zu Ib

300 mg (0,49 mMol) Äthylester Ic werden in 50 ccm absol. Benzol gelöst und 30 Minuten mit einer alkalischen Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung geschüttelt, die man aus 3 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 50 ccm 2n Kalilauge bereitet. Die gelb gefärbte Benzolphase wird abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat zieht man das Solvens i.Vak. ab. Der Rückstand ergibt mit Petroläther (50° bis 70°) umgelöst, 180 mg (60% d.Th.) gelbe Nadeln des Äthylesters Ib vom Schmp. 165-167°.

4.) Darstellung von 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-cyan-buten-(2) (IIIc)

0,5 g (0,195 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitril (III) in 100 ccm absol. Benzol schüttelt man 15 Minuten unter Stickstoff mit einer Lösung von 5 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 8 g Natriumhydroxid in 100 ccm sauerstofffreiem Wasser. Aus der rot gefärbten Lösung erhält man nach Entfernung des Lösungsmittels i.Vak. violett schimmernde Kristalle vom Schmp. 265-268°.
Ausbeute an IIIc: 0,38 g (77% d.Th.)

IR-Spektrum (KBr): Chinonmethid-Bande-1600-1640 cm^{-1}

$C_{34}H_{42}N_2O_2$ (510,7)

Ber C	79,96	H	8,29	N	5,49
Gef C	80,00	H	8,33	N	5,51

4,881 mg geben 14,305 mg CO_2; 3,630 mg H_2O
3,122 mg geben 0,158 ccm N (28°/730 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 433.

55,0 mg geben in 15,14 g Benzol $\Delta t = 0,043°$

5.) Darstellung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-butadien-(1.3) (IIIb)

a.) durch Dehydrierung von III mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl

0,8 g (3,1 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäure-nitril (III) werden unter Stickstoff in 100 ccm absol. Benzol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 816 mg (3,14 mMol) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl versetzt. Die blaue Farbe der Radikallösung geht sofort in gelb und nach einigen Minuten in rot über. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende schwarze Rückstand wird in der Kälte mit Petroläther (50-70°) digeriert. Das zurückbleibende Produkt kristallisiert aus Petroläther in schwarzglänzenden Kristallen vom Schmp. 273° bis 277°.

Ausbeute: 0,71 g (89% d.Th.)

Aus dem Petrolätherеluat läßt sich 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol isolieren (75% d.Th.)

IR-Spektrum (KBr): OH-3630 cm^{-1}

$C_{34}H_{44}N_2O_2$ (512,7)

Ber	C	79,64	H	8,65	N 5,46
Gef	C	79,65	H	8,61	N 5,67

5,029 mg geben 14,675 mg CO_2; 3,870 mg H_2O

3,014 mg geben 0,157 ccm N (26°/725 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Dioxan) 467.

81,0 mg geben in 13,3 g Dioxan $\Delta t = 0{,}060°$

Zerewitinoff-Bestimmung: 84 mg geben 8,8 ccm CH_4 bei 17° und 730 Torr, das sind 108%, berechnet auf zwei aktive Wasserstoffatome.

b.) durch Dehydrierung von III mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung

Wird eine konz. Lösung von III in Benzol (z.B. 200 mg in 4 ccm Benzol) eine Minute mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung geschüttelt, so können nach der Aufarbeitung und dem Umlösen aus Petroläther (50-70°) schwarze Kristalle isoliert werden, welche mit einer nach a.) hergestellten Probe von IIIb identisch sind.

6.) Dehydrierung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butylphenyl)-2.3-di-cyan-butadien-(1.3) (IIIb)

Eine Lösung von 100 mg (0,195 mMol) IIIb in 50 ccm absol. Benzol wird unter Stickstoff 15 Minuten mit einer Lösung von 4 g Natriumhydroxid und 1 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 50 ccm sauerstofffreiem Wasser geschüttelt. Die organische Phase färbt sich sofort tiefrot. Nach der Aufarbeitung hinterbleiben violette Kristalle, welche aus Petroläther (50° bis 70°) umkristallisiert, von 265-268° schmelzen. Aus Mischschmelzpunkt und IR-Spektrenvergleich ergibt sich die Identität mit dem Chinonmethid IIIc.
Ausbeute: 87 mg (87% d.Th.)

7.) Darstellung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butylphenyl)-2.3-di-cyan-buten-(2) (IIId)

a,) durch Hydrierung von IIIc mit Wasserstoff

In absol. Benzol werden 0,2 g (0,4 mMol) IIIc gelöst und mit Wasserstoff unter Platinkatalyse bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Unter Verfärbung der Lösung von rot nach gelb werden zwei Mole Wasserstoff aufgenommen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man 0,77 g (84% d.Th.) des gelben Produkts IIId, das nach Umlösen mit Ligroin von 274-278° schmilzt.

IR-Spektrum (KBr): OH-3600 cm^{-1}

$C_{34}H_{46}N_2O_2$ (514,7)

Ber C 79,33 H 9,01 N 5,44
Gef C 79,61 H 8,92 N 5,71
4,405 mg geben 12,850 mg CO_2; 3,510 mg H_2O
3,198 mg geben 0,169 ccm N (29°/727 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 596.

51,4 mg geben in 10,2 g Benzol $\Delta t = 0{,}043°$

Zerewitinoff-Bestimmung: 100 mg geben 10,6 ccm CH_4 (17°, 739 Torr), das sind 112% d.Th. berechnet auf zwei freie Hydroxylgruppen.

b.) durch Umsetzung von IIIc mit Jodwasserstoff

Eine benzolische Lösung von 200 mg IIIc tropft man unter Rühren zu Kaliumjodid, das mit Eisessig überschichtet ist. Nach Beendigung der Reaktion wird die entstandene gelbe Lösung mit Benzol extrahiert, zur Entfernung von Eisessig mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelber Rückstand, welcher beim Umlösen aus Petroläther (50-70°) gelbe Kristalle (Schmp. 274-278°) liefert, die mit IIId identisch sind (Mischschmelzpunkt).

8.) Dehydrierung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-buten-(2) IIId

a.) mit Kaliumhexacyanoferrat-(III)

50 mg (0,1 mMol) IIId werden in Benzol wie üblich mit einer alkalischen Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung dehydriert. Es tritt dabei sofort ein Farbumschlag der gelben Lösung nach rot ein. Nach der Aufarbeitung werden 41 mg IIIc isoliert. Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat nach 4.) ergibt keine Depression.
Ausbeute: 83% d.Th.

b.) durch Umsetzung mit 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl im Molverhältnis 4 : 1

30 mg (0,058 mMol) IIId werden unter Stickstoff in absol. Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von 0,23 mMol 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl versetzt. Die ursprüngliche gelbe Lösung färbt sich dabei rot. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird aus Petroläther umkristallisiert. Man erhält so 21 mg des Produkts IIIc (Mischschmelzpunkt, IR-Spektrenvergleich).
Ausbeute: 70% d.Th.
Aus dem Petrolätherelual läßt sich 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenol isolieren.

9.) Darstellung von 1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-formyl-butadien-(1.3) (IVb)

Zu 300 mg (1,15 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd IV in 50 ccm absol. Benzol fügt man unter Stickstoff tropfenweise eine benzolische Lösung von 0,302 g (1,15 mMol) 2.4.6-Tri-tert.-butyl-phenoxyl. Die blaue Aroxyllösung wird sofort nach gelb, gegen Ende der Reaktion nach rot verfärbt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand, welcher mit Petroläther (50-70°) digeriert wird. Der in kaltem Petroläther unlösliche Anteil ergibt, aus heißem Petroläther umkristallisiert, gelbe Kristalle vom Schmp. 238-240°.

Ausbeute: 0,23 g IVb (77% d.Th.)

IR-Spektrum (KBr): OH-3500 cm^{-1}, Carbonyl-1670 cm^{-1}, Doppelbindung-1580 cm^{-1}

$C_{34}H_{46}O_4$ (518,7)

Ber C 78,72 H 8,94
Gef C 78,66 H 8,75
2,276 mg geben 6,56 mg CO_2; 1,78 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Dioxan) 462.

96,7 mg geben in 13,59 g Dioxan $\Delta t = 0,071°$

Zerewitinoff-Bestimmung: 73,8 mg geben (in Anisol) 8,7 ccm CH_4 bei 733 Torr und 23°, das sind 121% d.Th. berechnet auf zwei freie Hydroxylgruppen.

10.) Darstellung von 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-formyl-buten-(2) (IVc)

a.) durch Dehydrierung von 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd (IV)

0,114 g (0,44 mMol) IV werden in 30 ccm absol. Benzol gelöst und mit 4 g Natriumhydroxid und 2 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 50 ccm sauerstofffreiem Wasser dehydriert. Die benzolische Phase färbt sich sofort rot. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleiben 110 mg (97% d.Th.) des Rohprodukts von IVc. Beim Umlösen aus Methanol gewinnt man rote Kristalle vom Schmp. 80-84°.
Ausbeute: 60 mg (53% d.Th.)

IR-Spektrum (KBr): Chinonmethid-Bande-1610 cm^{-1}

$C_{34}H_{44}O_4$ (516,7)

Ber C 79,03 H 8,58
Gef C 79,17 H 8,92
3,274 mg geben 9,500 mg CO_2; 2,610 mg H_2O

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 489.

112,7 mg geben in 10,3 g Benzol $\Delta t = 0,114°$

b.) durch Dehydrierung von 1.4-Bis-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-formyl-butadien (IVb)

100 mg (0,19 mMol) IVb in 50 ccm absol. Benzol dehydriert man wie unter a.) mit alkalischer Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung. Bei der Aufarbeitung isoliert man ein rotes Produkt, welches nach Aussage des IR-Spektrums mit dem Produkt IVc nach Versuch 10a.) identisch ist. Ein Mischschmelzpunkt mit IVc ergibt dementsprechend keine Depression.
Rohausbeute: 95 mg (95% d.Th.)

11.) Umsetzung von 1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-formyl-buten-(2) (IVc) mit Methanol

120 mg (0,23 mMol) IVc werden in 100 ccm Methanol gelöst und mit zwei Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Nach 10 Minuten wird die Lösung, die sich von rot nach gelb verfärbt hat, mit Äther extrahiert. Der ätherische Auszug wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt eine Substanz vom Schmp. 63-68°. Da im IR-Spektrum eine sterisch gehinderte OH-Bande bei 3630 cm^{-1} neu auftritt, könnte es sich bei vorliegendem Produkt um ein Bis-Methanoladdukt an das Bischinonmethid handeln[47].
Ausbeute: 130 mg Rohprodukt (96% d.Th.)
Es ergeben sich für ein Diaddukt folgende Werte:

$C_{36}H_{52}O_6$ (580,8)

Ber C	74,44	H	9,03
Gef C	74,45	H	9,27

3,608 mg geben 9,845 mg CO_2; 2,990 mg H_2O

B.) Dehydrierung von 2.2-disubstituierten 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-äthylenen

1.) Umsetzung von 3.5-Di-tert.-butyl-4-(2-cyan-2-carbäthoxy-äthylenyl)-phenoxyl (Xa) mit Thiophenol

Zu einer benzolischen Lösung von 115 mg (1,04 mMol) Thiophenol tropft man eine benzolische Lösung von 343 mg (1,04 mMol) Radikal Xa, die durch Dehydrierung von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-carbäthoxy-äthylen mit Ferricyanid bereitet wurde. Die grüne Radikallösung wird sofort entfärbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein Rückstand, den man in Petroläther aufnimmt und an saurem Al_2O_3 chromatographiert. Aus dem Eluat läßt sich 75% d.Th. Diphenyldisulfid vom Schmp. 57-59° isolieren. (Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Präparat ergab keine Depression). Beim Extrahieren der Säule mit Äther erhielt man ferner 66% d.Th. Ausgangsphenol X.

2.) Isolierung des festen Radikals XIIa

Eine durch Ferricyanid-Oxydation von 1-(4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XII) in Petroläther bereitete Radikallösung wird unter Stickstoff in ein Doppelschlenkrohr übergeführt und i.Hochvak. eingeschmolzen. Nach Filtrieren der Lösung in den anderen Schenkel des Rohres wird der Petroläther abgezogen, wobei ein metallisch glänzendes Pulver mit einem Zersetzungsintervall von 60-66° zurückbleibt.

$C_{23}H_{26}NO$ (332,4)

Ber	C	83,03	H	7,88	N 4,22
Gef	C	83,11	H	7,70	N 4,14

5,250 mg geben 15,995 mg CO_2; 3,610 mg H_2O
3,089 mg geben 0,119 ccm N (30°/724 Torr)

Die magnetische Messung im festen Zustand ergibt folgende Werte (bei 293° K):

$\chi_{mol} 10^6$ gef.	χ_{mol} dia 10^6 n.Pascal	$\chi_{mol} 10^6$ para gef.	Radikalgehalt	Messung n.Stdn.
364	228	592	46%	8
316	228	544	43%	24
276	228	504	39%	24

3.) Darstellung von Fluorenonoxim-O-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-(2-cyan-2-phenyl-äthylenyl)-cyclohexadien-(2.5)-yl]-äther (XIX)+)

Eine aus 2,1 g Phenol XII in 50 ccm Benzol bereitete Radikallösung gibt man bei 60° zu 0,56 g (2,8 mMol) Fluorenonoxim in 50 ccm Benzol (2 Mole Aroxyl : 1 Mol Oxim). Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt eine braune Masse, die beim Anreiben mit Methanol kristallin wird und beim Umlösen

+) Bei der Benennung der Chinoläther wird p-Verknüpfung vorausgesetzt.

aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 124-125° ergibt.
Ausbeute: 0,79 g XIV (55% d.Th. bez. auf eingesetztes Oxim)

IR-Spektrum (CCl_4): Chinoläther-Bande-1680 cm^{-1}

$C_{35}H_{34}N_2O_2$ (514,6)

Ber C	81,68	H	6,66	N	5,44
Gef C	81,74	H	6,68	N	5,07

4,741 mg geben 14,200 mg CO_2; 2,830 mg H_2O
3,326 mg geben 0,156 ccm N (27°/722 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 487.

159,7 mg geben in 10,4 g Benzol $\Delta t = 0{,}161°$

4.) Darstellung von 1-[1-Brom-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yl]-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XX)

1,7 g (5 mMol) Phenol XII werden in 100 ccm absol. Benzol zum Aroxyl XIIa dehydriert. Die erhaltene Radikal-Lösung läßt man langsam zu 0,36 g (2,25 mMol) Brom in 50 ccm absol. Benzol tropfen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. hinterbleibt eine Schmiere, die beim Anreiben mit Petroläther zu grünlichen Kristallen vom Schmp. 92-94° erstarrt.
Ausbeute: 1,2 g XX (63% d.Th. bez. auf eingesetztes Aroxyl)

IR-Spektrum (CCl_4): Chinoläther-Bande-1680 cm^{-1}

$C_{23}H_{26}NOBr$ (412,3)

Ber C	67,00	H	6,36	Br	19,38	N	3,40
Gef C	67,15	H	6,38	Br	19,56	N	3,45

4,891 mg geben 12,040 mg CO_2; 2,790 mg H_2O
3,230 mg geben 0,104 ccm N (29°/720 Torr)
10,879 mg geben 5,000 mg AgBr.

5.) Darstellung von 1-[1-Methoxy-4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yl]-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XXI)

200 mg Bromid XX (0,55 mMol) werden in 30 ccm Methanol in der Wärme gelöst, wobei die grüne Farbe nach gelb umschlägt. Nach Abdunsten des Solvens wird aus Methanol umgelöst: Gelbliche Kristalle vom Schmp. 121-123°.
Ausbeute: 120 mg XXI (68% d.Th.)

IR-Spektrum (CCl_4): Chinoläther-Bande-1670 cm^{-1}

$C_{24}H_{29}NO_2$ (363,5)

Ber	C	79,30	H	8,04	N 3,86
Gef	C	79,35	H	8,02	N 4,09

4,831 mg geben 14,045 mg CO_2; 3,460 mg H_2O
3,122 mg geben 0,177 ccm N (27°/729 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 365.

131,8 mg geben in 10,7 g Benzol $\Delta t = 0,172°$

6.) Umsetzung von XIIa mit Thiophenol

423 mg (1,27 mMol) XIIa werden mit 140 mg (1,27 mMol) Thiophenol wie unter 1.) umgesetzt. Nach der Aufarbeitung isoliert man in 71proz. Ausbeute Diphenyldisulfid, in 63proz. Ausbeute das Ausgangsphenol XII.

7.) Darstellung von Fluorenonoxim-O-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-1-(N-phenyl-iminomethyl)-cyclohexadien-(2.5)-yl]-äther (XXII)

Eine benzolische Lösung von 0,23 g (0,72 mMol) des Radikals XVIa tropft man unter Rühren zu einer Lösung von 70 mg (0,36 mMol) Fluorenonoxim in absol. Benzol. Schon bei Zimmertemperatur entfärbt sich das Radikal. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Man erhält XXII in gelben Kristallen vom Schmp. 129-130° unter Zersetzung.
Ausbeute: 80 mg (44% d.Th. bez. auf eingesetztes Oxim)

IR-Spektrum (KBr): Chinoläther-Bande-1670 cm^{-1}

$C_{34}H_{34}N_2O_2$ (502,6)

Ber C	81,24	H	6,82	N	5,57
Gef C	81,05	H	7,02	N	5,71

3,954 mg geben 11,740 mg CO_2; 2,480 mg H_2O
2,847 mg geben 0,151 ccm N (29°/724 Torr)

Mol.-Gew. (nach Beckmann in Benzol) 478.

49,8 mg geben in 10,2 g Benzol $\Delta t = 0,052°$

8.) Darstellung von N.N'-Bis-[4-Oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)-methyl]-chinondiimin-(1.4) XVIIIa

320 mg (0,6 mMol) N.N'-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butylphenyl -methyler}-phenylendiamin-(1.4) (XVIII) in 100 ccm absolutem Benzol werden mit 10 g Kaliumhexacyanoferrat-(III) und 8 g Natriumhydroxid in 100 ccm sauerstofffreiem Wasser geschüttelt. Es tritt sofort eine tiefblaue Färbung des org. Solvens auf. Die benzolische Schicht wird mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen im Stickstoffstrom vom Lösungsmittel befreit. Es hinterbleiben grüne Kristalle, die nach dem Umfällen mit Petroläther von 199-200° schmelzen.
Ausbeute: 310 mg (97% d.Th.) Rohprodukt XVIIIa

IR-Spektrum (KBr): Chinonmethid-Bande-1590-1600 cm^{-1}

$C_{36}H_{46}N_2O_2$ (538,7)

Ber C	80,25	H	8,61	N	5,20
Gef C	79,88	H	8,43	N	5,02

3,492 mg geben 10,220 mg CO_2; 2,630 mg H_2O
2,545 mg geben 0,118 ccm N (28°/725 Torr)

III.) Darstellung weiterer substituierter Phenole

1.) Darstellung von N-Cyclohexyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldimin (XXIII)

100 mg (0,38 mMol) 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtaldehyd erhitzt man mit 70 mg (0,71 mMol) frisch destilliertem Cyclohexylamin in 50 ccm Äthanol und zwei Tropfen konz. Salzsäure 15 Stdn. auf 80°. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird mehrmals mit Petroläther umgelöst. Schmp. 151-153°.
Ausbeute: 91% d.Th. (Rohprodukt)

$C_{23}H_{35}NO$ (341,5)

Ber C	80,88	H	10,33	N	4,10
Gef C	80,73	H	10,27	N	4,34

4,274 mg geben 12,640 mg CO_2; 3,920 mg H_2O
3,280 mg geben 0,129 ccm N (26°/734 Torr)

2.) Darstellung von 1-(4-Hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl)-2-cyan-2-phenyl-äthylen (XXIV)

0,5 g (2,8 mMol) Syringaaldehyd werden mit 1,6 g (14 mMol) Benzylcyanid und drei Tropfen Piperidin 7 Stdn. auf 130° erhitzt. Beim Eingießen in verd. Salzsäure scheidet sich ein festes Produkt ab, das zur Entfernung nicht umgesetzten Aldehyds kurz mit siedendem Wasser behandelt wird. Aus Benzol umkristallisiert, erhält man XXIV in gelbbraunen Kristallen vom Schmp. 127-128°.
Ausbeute: 0,51 g (66% d.Th.)

IR-Spektrum (KBr): OH-3300 cm^{-1}, CN-2220 cm^{-1}, Doppelbindung-1590 cm^{-1}

$C_{17}H_{15}NO_3$ (281,3)

Ber C	72,58	H	5,37	N	4,98
Gef C	72,52	H	5,40	N	5,21

5,121 mg geben 13,610 mg CO_2; 2,470 mg H_2O
3,176 mg geben 0,152 ccm N (26°/724 Torr)

3.) Darstellung des Sinapinsäureäthylesters[43)]

2,0 g (11 mMol) Syringaaldehyd werden mit 4 g (30 mMol) Malonsäureäthylester in einem Gemisch aus 10 ccm Pyridin und fünf Tropfen Piperidin 8 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend wird unter Kühlung in verd. Salzsäure gegossen, wobei sich ein Produkt abscheidet, das beim Umfällen aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 73-75° ergibt.
Ausbeute: 2,0 g (69% d.Th., das sind 90% d.Lit.)

IV.) EPR-Messung

1.) Herstellung der Meßproben

a.) durch Dehydrierung mit alkalischer Hexacyanoferrat-(III)-Lösung

Die (meist) benzolische Lösung der Phenole (10^{-2} bis 10^{-4} m) wird unter Stickstoff mit einer 2n wäßrig-alkalischen Kaliumhexacyanoferrat-(III)-Lösung geschüttelt. Die organische Phase enthält das gebildete Aroxyl und wird direkt zur EPR-Messung verwendet.

b.) durch Dehydrierung mit Bleidioxid

Bei alkalilöslichen Aroxylen (z.B. VIIIa) wird das Phenol in Benzol gelöst und im Meßrohr eingefroren. Darauf schichtet man Bleidioxid, schmilzt das Meßrohr zu, läßt auf Zimmertemperatur kommen, schüttelt um und beginnt sofort mit der Messung.

2.) EPR-Spektren

Zur Messung wird eine Varian-Apparatur verwendet. Die Aufnahme der Spektren verdanke ich Herrn Dr.K.Scheffler und Fräulein H.Bürk. Die Kopplungsparameter und die Spindichten des freien Elektrons ermittelte K.Scheffler.
Die nachstehende Tabelle enthält die EPR-Spektren der untersuchten Aroxyle, sofern sie sich vollständig deuten lassen.

Tabelle 2

4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyle

R =	Zahl der Komponenten	Kopplungsfaktoren Oe	Linienbreite Oe
$-\underset{\alpha}{CH}=\underset{\beta}{CH}-COOC_2H_5$	12	$a_{Hm} = 1,9$ $a_{H\alpha} = 8,6$ $a_{H\beta} = 1,3$	0,8
$-\underset{\alpha}{CH}=\underset{\beta}{CH}-COOCH(CH_3)_2$	12	$a_{Hm} = 1,8$ $a_{H\alpha} = 8,4$ $a_{H\beta} = 1,2$	0,35
$-\underset{\alpha}{CH_2}-CH-COOC_2H_5$ $-\underset{\alpha}{CH_2}-CH-COOC_2H_5$	6	$a_{Hm} = 1,73$ $a_{H\alpha} = 6,25$	0,59
$-\underset{\alpha}{CH}=\underset{\beta}{CH}-CHO$	12	$a_{Hm} = 1,37$ $a_{H\alpha} = 8,25$ $a_{H\beta} = 2,30$	0,35
$-\underset{\alpha}{CH}=C(CO-CH_3)(CO-CH_3)$	5	$a_{Hm} = 1,93$ $a_{H\alpha} = 4,93$	0,87
$-\underset{\alpha}{CH}=C(CO-CH_3)(COOC_2H_5)$	5	$a_{Hm} = 1,83$ $a_{H\alpha} = 4,45$	0,63

4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyle

R =	Zahl der Komponenten	Kopplungsfaktoren Oe	Linienbreite Oe
$-CH^{\alpha}=N-N=C^{1}\langle^{\varphi}_{\varphi}$	8	$a_{Hm} = 1,97$ $a_{H\alpha} = 5,91$ $a_{N1} = 1,97$	1,1
$-CH^{\alpha}=N-\langle H \rangle$	9	$a_{Hm} = 1,65$ $a_{H\alpha} = 6,62$ $a_{N} = 1,65$ $a_{H_{Cyclo}} = 0$	0,8

IV.) Titration der Radikale

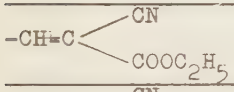
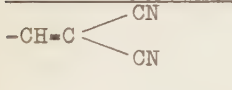
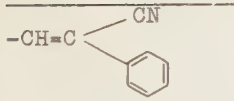
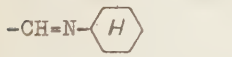
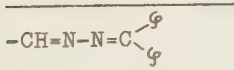
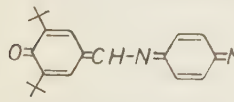
Ungefähr $3 \cdot 10^{-2}$m benzolische Lösungen der Phenole werden mit einer Lösung von Kaliumferricyanid und Natriumhydroxid in sauerstofffreiem Wasser 15 Minuten lang geschüttelt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wird mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet.

Dieser Lösung werden aliquote Teile entnommen und unter CO_2 zu einer Lösung von Natriumjodid in frisch über Kaliumpermanganat destillierten Eisessig gegeben. Das ausgeschiedene Jod wird nach Verdünnen mit Wasser mit Thiosulfat titriert. Der Dehydrierungsgrad solcher Lösungen ist in folgender Tabelle aufgeführt.

Die austitrierte Lösung wird mit Benzol ausgezogen, das Benzol abdestilliert und die zurückbleibenden Phenole aus Petroläther umkristallisiert.

Tabelle 3

4-R-2.6-di-tert.-butyl-phenoxyle

R =	Dehydrierungsgrad n. Stdn.	in %	isoliertes Ausgangsphenol
	1	87%	75%
	0,25	84%	85%
	0,5	62%	
	0,75	53%	
	1	49%	
	2	35%	
	1	92%	77%
	24	55%	
	48	44%	
	96	15%	
	1	60%	49% +
	3	30%	
	4,5	5%	
	1	89%	75% +
	24	41%	
	48	27%	
	96	7%	
	1	96%	70% +
	24	69%	
	48	41%	
		92%	89% +

+ Die angeführten Ausbeuten beziehen sich auf den 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd. Wie im theoretischen Teil beschrieben, werden bei den substituierten Iminophenoxylen

nach der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig nicht die Ausgangsphenole isoliert.

Die Spaltung der C=N-Doppelbindung zu 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und Amin erfolgt schon bei den Phenolen durch ihre Behandlung mit Eisessig:
100 mg N.N'-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl-methylen)-phenylendiamin-(1.4) (XVIII) werden in Eisessig gelöst und 30 Minuten stehengelassen. Dann wird mit Äther extrahiert und der Ätherrückstand aus Petroläther umkristallisiert.

Es lassen sich 75 mg = 86% d.Th. 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd isolieren. (Der Mischschmelzpunkt mit einem authentischen Produkt ergibt keine Depression).

Analog dazu wird N-Phenyl-4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldimin (XVI) durch Lösen in Eisessig in 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-benzaldehyd und Anilin gespalten. Der Aldehyd wird wie oben, Anilin durch Chlorkalkreaktion nachgewiesen.

VI.) IR-Spektren

Nachstehend sind die IR-Spektren (in KBr) des 4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitrils (III) und seiner Folgeprodukte abgebildet. In Tabelle 4 sind die Wellenzahlen der wichtigsten Banden dieser Spektren zusammengestellt.

Tabelle 4

	Abb.	OH	CN	chinoide
4-Hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-zimtsäurenitril (III)	8	3640	2220	-
1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-butadien-(1.3) (IIIb)	9	3630	2220	-
1.4-Bis-[4-oxo-3.5-di-tert.-butyl-cyclohexadien-(2.5)-yliden-(1)]-2.3-di-cyan-buten-(2) (IIIc)	10	-	2220	1600-1640
1.4-Bis-(4-hydroxy-3.5-di-tert.-butyl-phenyl)-2.3-di-cyan-buten-(2) (IIId)	11	3600	2220	-

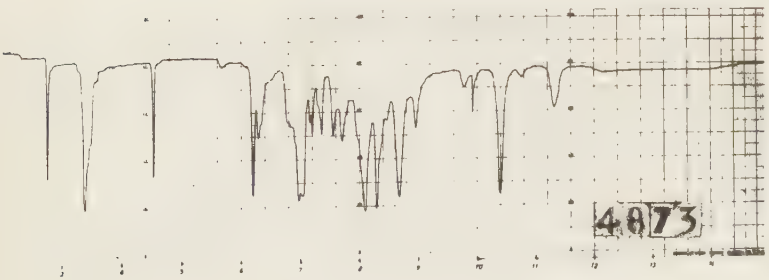


Abb. 8 IR-Spektrum von III

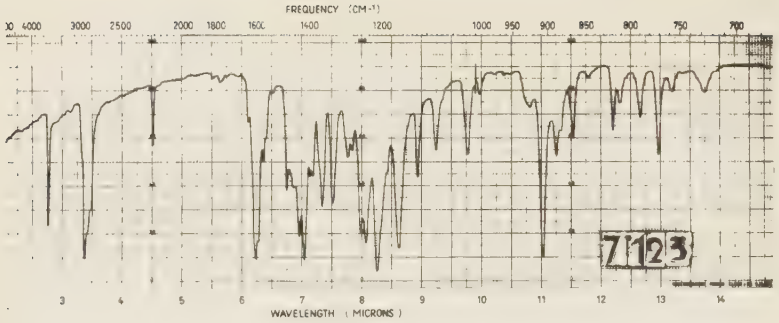


Abb. 9 IR-Spektrum von IIIb

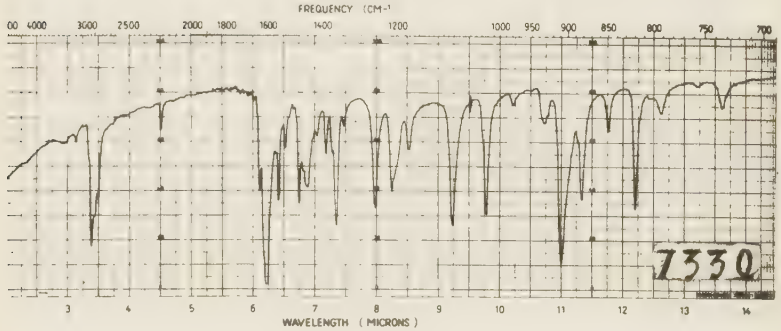


Abb. 10 IR-Spektrum von IIIc

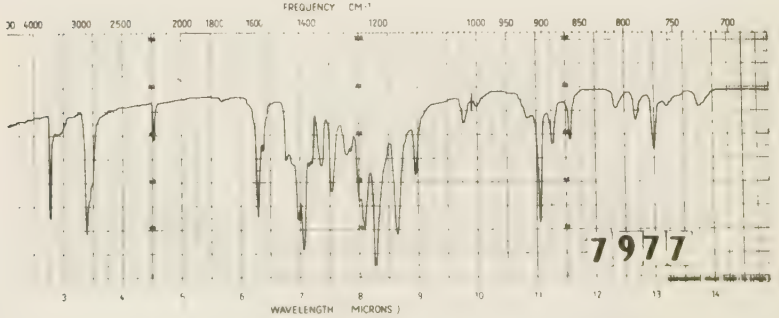


Abb. 11 IR-Spektrum von IIId

Literaturverzeichnis

1.) R.Pummerer und F.Frankfurter, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 1472, (1914)
R.Pummerer, G.Schmidutz und H.Seifert, Chem.Ber. 85, 535 (1952)

2.) St.Goldschmidt und W.Schmidt, Ber.dtsch.chem.Ges. 55, 3197 (1922)

3.) E.Müller und K.Ley, Chem.Ber. 87, 922 (1954); Z.Naturforsch. 8b, 694 (1953)

4.) C.D.Cook und R.C.Woodworth, J.Amer.chem.Soc. 75, 6242 (1953)

5.) E.Müller, K.Ley und W.Kiedaisch, Chem.Ber. 87, 1605 (1954)

6.) E.Müller, K.Ley und G.Schlechte, Chem.Ber. 90, 2660 (1957)
E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Schick und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 1 (1961)

7.) W.Rundel, Z.Naturforsch. 15b, 546 (1960)

8.) E.Müller, A.Rieker und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 92 (1961)

9.) E.J.Land, G.Porter and E.Strachan, Trans.Faraday Soc. 57, 1885 (1961)

10.) K.Dimroth, F.Kalk und G.Neubauer, Chem.Ber. 90, 2058 (1957)

11.) E.Müller, A.Schick und K.Scheffler, Chem.Ber. 92, 474 (1959)

12.) E.Müller, A.Rieker, K.Ley, R.Mayer und K.Scheffler, Chem. Ber. 92, 2278 (1959)

13.) E.Müller, Neuere Anschauungen der organischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957, a) Seite 376 ff. b) Seite 230 ff. c) Seite 258

14.) A.Rieker, Dissertation Universität Tübingen 1961

15.) E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Rieker und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 19 (1961)

16.) K.Freudenberg, Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe Bd. XX, Springer-Verlag, Wien 1962 S.41

17.) A.I.Scott, Proc.Chem.Soc. 1958, 195

18.) D.H.R.Barton, A.M.Deflorin and O.E.Edwards, J.chem.Soc. (London) 1956, 530

19.) Festschrift Stoll, Birkhäuser Basel 1957
a.) D.H.R.Barton and T.Cohen, S.117 ff.
b.) H.Erdtman and C.A.Wachtmeister, S.147

20.) T.H.Coffield, A.H.Filbey, G.G.Ecke and A.J.Kolka, J.Amer.chem.Soc. 79, 5019 (1957)
21.) D.A.van Dorp and J.F.Arens, Rec.Trav.chim.Pays-Bas 67, 459 (1948)
22.) A.Wohl und C.Oesterlin, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 1139 (1901)
23.) K.Ley,Angew.Chem. 70, 74 (1958)
24.) L.A.Cohen, J.org.Chemistry 22, 1333 (1957)
25.) S.Brownstein and K.U.Ingold, J.Amer.chem.Soc. 84, 2258 (1962)
26.) H.Henecka, Chemie der ß-Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag 1952 Berlin-Göttingen-Heidelberg S. 317
27.) E.Müller, R.Mayer, H.D.Spanagel und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 53 (1961)
28.) E.Müller,A.Rieker, R.Mayer und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 36 (1961)
29.) K.Scheffler, Ber.Bunsenges.physik.Chem. 65, 439 (1961)
30.) Vgl. auch R.Mayer, Dissertation Universität Tübingen 1959
31.) C.D.Cook, N.G.Nash and H.R.Flanagan, J.Amer.chem.Soc. 77, 1783 (1955)
32.) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1959, a.) Seite 314 ff. b.) Seite 457
33.) S.Hünig und O.Boes, Liebigs Ann.Chem. 579, 28 (1952)
34.) D.J.E.Ingram, Free radicals as studied by electron spin resonance, Butterworth Scientific Publications, London (1958) S. 112 ff., 176 ff
35.) W.Schneider und W.Riedel, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1252 (1941)
36.) E.Müller, A.Rieker und W.Beckert, Z.Naturforsch. 17b, 567, (1962)
37.) G.M.Coppinger, J.Amer.chme.Soc. 79, 501 (1957)

M.S.Kharash und B.S.Joshi, J.org.Chemistry 22, 1435 (1957

E.Müller, R.Mayer, B.Narr, A.Rieker und K.Scheffler, Liebigs Ann.Chem. 645, 19 (1961)
38.) Vgl. E.Müller, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1955, Bd. III/2 S. 917
39.) E.Müller, Fortschr.chem.Forchung 1, 325
40.) E.Müller und I.Müller-Rodloff, Liebigs Ann.Chem. 517, 134 (1935)
41.) K.Freudenberg, G.Grion und J.M.Harkin, Angew.Chem. 70, 743 (1958)
42.) K.Freudenberg und H.Dietrich, Chem.Ber. 86, 4 (1953)

43.) J.Gadamer, Ber.dtsch.chem.Ges. 30, 2330 (1897)

44.) F.R.Meyer und G.Ronge, Angew.Chem. 52, 637 (1939)

45.) K.Freudenberg und H.H.Hübner, Chem.Ber. 85, 1181 (1952)

46.) H.Henecka, in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, G.Thieme-Verlag, Stuttgart 1952, Bd. VIII, S. 422

47.) Vgl. auch U.Heilmann, Dissertation Tübingen 1963

L e b e n s l a u f

Am 8. Juni 1934 wurde ich als zweiter Sohn des Stadtpflegers Wilhelm Spanagel und seiner Ehefrau Anna geb. Göhner in Welzheim Kreis Waiblingen geboren. Nach dem Umzug meiner Eltern nach Beuren Kreis Nürtingen besuchte ich dort von 1941 bis 1945 die Grundschule und von 1946 bis 1948 die Oberschule in Nürtingen. 1948 wurde mein Vater zum Bürgermeister von Ofterdingen Kreis Tübingen gewählt. Deshalb trat ich 1948 in die Kepler-Oberschule in Tübingen über und bestand dort 1954 die Reifeprüfung.

Im Sommersemester 1954 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität zu Tübingen und legte am 13. Juli 1957 die Diplomvorprüfung und am 6. November 1959 die Diplomhauptprüfung ab. Seit dieser Zeit war ich mit der Anfertigung der Diplom- und Doktorarbeit beschäftigt.

Meine akademischen Lehrer waren: K.Brodersen, H.Hellmann, G.Kortüm, W.Kossel, G.Möllenstedt, R.Mühleisen, Eugen Müller, W.Rüdorff, W.Schweizer und G.Wittig.

Im Nebenfach Volkswirtschaft wurde ich unterrichtet von: E.Arndt, J.Griesmeier, R.Johns, D.Pohmer, F.Reinecke, F.U.Willeke und G.Zeitel.